ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

NEUE FOLGE

UNTER MITWIRKUNG VON

J. K. DE BOER-Geleen (Holland), H. BRAUNE-Hannover, G. BRIEGLEB-Würzburg, G. CHAUDRON-Paris, J. A. CHRISTIANSEN-Kopenhagen, St. CLAESSON-Uppsala, K. CLUSIUS-Zürich, E. CREMER-Innsbruck, L. EBERT-Wien, J. EGGERT-Zürich, H. EYRING-Salte Lake City, W. GROTH-Bonn, P. GÜNTHER-Karlsruhe, P. HARTECK-Troy, N.Y., H. HARTMANN-Frankfurt am Main, O. HASSEL-Blindern, Oslo, K. HAUFFE-Blindern, Oslo, K. F. HERZFELD-Washington, D.C., J. HORIUTI-Sapporo (Japan), E. JENCKEL-Aachen, G. JOOS-München, G. B. KISTIAKOWSKY-Cambridge, Mass., G. KORTÜM-Tübingen, O. KRATKY-Graz, W. KUHN-Basel, H. KUHN-Marburg, E. LANGE-Erlangen, M. MAGAT-Paris, H. MARK-Brooklyn, N.Y., H. MARTIN-Kiel, R. MECKE-Freiburg, N. F. MOTT-Bristol, G. NATTA-Milano, W. NODDACK-Bamberg, R. G. W. NORRISH-Cambridge (England), L. ONSAGER-New Haven, Conn., L. PAULING-Pasadena, Cal., I. PRIGOGINE-Brüssel, H. SCHÄFER-Heidelberg, G. SCHEIBE-München, G. SCHMID-Köln, G. V. SCHULZ-Mainz, F. E. SIMON-Oxford, I. N. STRANSKI-Berlin, R. SUHRMANN-Braunschweig, H. S. TAYLOR-Princeton, N.J., E. J. W. VERWEY-Eindhoven (Holland), C. WAGNER-Cambridge, Mass.

HERAUSGEGEBEN VON

K. F. BONHOEFFER, TH. FÖRSTER,
W. JOST, G.-M. SCHWAB

BAND 1

MIT 158 ABBILDUNGEN IM TEXT

FRANKFURT AM MAIN 1954

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

PRINTED IN GERMANY

Inhalt von Band 1

Heft 1 und 2

Ausgegeben im April 1954

Seite

Ulrich Gonser, Bestimmung thermodynamischer Aktivitäten mittels radioaktiver Isotope. (Mit 10 Abbildungen im Text.) 1

K. F. Bonhoeffer, M. Kahlweit und *H. Strehlow*, Über wässerige Konzentrationsketten mit nichtwässeriger Zwischenphase. (Mit 9 Abbildungen im Text.) 21

Georg-Maria Schwab und *Jochen Block*, Über die Oxydation von Kohlenmonoxyd und den Zerfall von Distickstoffoxyd an definiert halbleitenden Oxyden. (Mit 8 Abbildungen im Text.) 42

Fritz Bandow, Über die Fluoreszenz von adsorbierten Farbstoffen, insbesondere von Acridinorange an Aluminiumoxyd. 63

R. Suhrmann und *K. Schulz*, Ermittlung der elektronischen Wechselwirkung zwischen adsorbierten Fremdmolekeln und der Oberfläche dünner Nickelschichten bei niedrigen Temperaturen durch elektrische Widerstandsmessungen. (Mit 21 Abbildungen im Text.) 69

E. Abel, Über die Rolle von Hydroxylion bei Oxydation von Formaldehyd. 98

K. Hauffe und *A. Rahmel*, Zur Kinetik der Reduktion von Nickeloxyd mit Wasserstoff. (Mit 14 Abbildungen im Text.) 104

Heft 3 und 4

Ausgegeben im Mai 1954

U. Schindewolf, Anisotropie der Leitfähigkeit in strömenden Polyphosphatlösungen. I. (Mit 4 Abbildungen im Text.) 129

U. Schindewolf, Leitfähigkeitsmessungen an Polyelektrolyten (Polyphosphaten). (Mit 5 Abbildungen im Text.) 134

Hans Kuhn, Walter Huber und *Heinz Engelstätter*, Elektronengasmethode im Vergleich zu Molecular und Bond Orbital-Methode. Untersuchung am Beispiel des Wasserstoffmolekül-Ions. (Mit 1 Abbildung im Text.) 142

R. A. W. Haul, Aktivierte Diffusion in porösen Adsorbentien. (Mit 11 Abbildungen im Text.) 153

M. Eigen, Über die Kinetik sehr schnell verlaufender Ionenreaktionen in wässeriger Lösung. (Mit 8 Abbildungen im Text.) 176

E. Abel, Über die Kinetik der Cannizzaro-Reaktion von Formaldehyd in wässeriger Lösung. (Mit 1 Abbildung im Text.) 201

Ernst Kordes und *Lothar Libera*, Bestimmung der Dissoziationsdampfdrucke von Silber- und Kupfer I-Halogeniden nach der Anlaufmethode. (Mit 8 Abbildungen im Text.) 211

H. J. Oel und *H. Strehlow*, Zur Ausbildung der elektrochemischen Doppelschicht an Gleichgewichtselektroden. (Mit 5 Abbildungen im Text.) 241

H. Bensch, H. Witte und *E. Wölfel*, Röntgenographische Bestimmung der Elektronenverteilung im Aluminium. (Vorläufige Mitteilung.) (Mit 1 Abbildung im Text.) 256

Heft 5 und 6

Ausgegeben im Juni 1954

Arnold Münster, Zur Theorie der Umwandlungen II. Ordnung. (Mit 15 Abbildungen im Text.) 259

Th. Förster und *K. Kasper*, Ein Konzentrationsumschlag der Fluoreszenz. (Mit 1 Abbildung im Text.) 275

Heinz Gerischer, Elektrodenpolarisation bei Überlagerung von Wechselstrom und Gleichstrom. (Mit 4 Abbildungen im Text.) 278

Wilhelm E. Groth, Photochemische Untersuchungen im Schumann-Ultraviolett Nr. 9. (Mit 1 Abbildung im Text.) 300

R. Schlögl, Elektrodiffusion in freier Lösung und geladenen Membranen. (Mit 9 Abbildungen im Text.) 305

E. Wicke, M. Eigen und *Th. Ackermann*, Über den Zustand des Protons (Hydroniumions) in wäßriger Lösung. (Mit 13 Abbildungen im Text.) 340

H.-J. Cantow und *G. V. Schulz*, Streulichtmessungen an Lösungen von Polymethacrylsäuremethylestern. (Mit 9 Abbildungen im Text.) 365

Autorenregister von Band 1 390

Bestimmung thermodynamischer Aktivitäten mittels radioaktiver Isotope.

Von

Ulrich Gonser.

Mit 10 Abbildungen im Text.

(Eingegangen am 19. 11. 53.)

Im System *Pb-Bi* wurde nach einer abgewandelten Knudsen-Methode für beide Komponenten das Verhältnis des Partialdrucks über der Legierung zu dem Dampfdruck über dem reinen Metall bei 913° K radiometrisch ermittelt. Die erhaltenen Werte erlauben die Aufstellung einer Dampfdruckisotherme und die Berechnung der thermodynamischen Aktivitäten des Bleis und die des Wismuts.

Im folgenden sollen die allgemein üblichen Bezeichnungen angewandt werden:

T = Absolute Temperatur
R = Allgemeine Gaskonstante
p = Gesamtdruck
p_i = Partialdruck der Komponente i
p_i° = Dampfdruck der Komponente i über dem reinen Metall i
a_i = Thermodynamische Aktivität der Komponente i
f_i = Aktivitätskoeffizient der Komponente i.

Es gibt zwei Wege, um Aktivitäten in Legierungen experimentell zu ermitteln: durch EMK-Messungen und durch Dampfdruckmessungen. Durch EMK-Messungen ist prinzipiell nur die Bestimmung des Aktivitätsverlaufes der unedleren Komponente möglich. Die Auswertung von Dampfdruckmessungen nach Aktivitäten erfolgt nach Gleichung:

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^\circ}, \tag{1}$$

die unter der Voraussetzung gilt, daß die betrachtete Metallkomponente im Dampf keinem Assoziationsgleichgewicht unterworfen ist, sondern in atomarer Form vorliegt. Gl. (1) läßt sich leicht für einen isothermen Verdampfungsvorgang aus dem Thermodynamischen Potential ableiten.

Eine große Zahl von Methoden zur Bestimmung des Dampfdruckes ist in den letzten Jahrzehnten entwickelt worden. Wir können sie einteilen in: Statische Methoden, Dynamische Methoden und Effusionsmethoden. Letztere erschienen als Ausgangspunkt für die Messungen und Probleme geeignet.

1. Zur Theorie und zu den Ergebnissen der Effusionsmethode.

Die Effusionsmethode zählt eigentlich zu den dynamischen Methoden, wird aber auf Grund ihrer Eigenart meist gesondert betrachtet. Diese Methode, welche relativ alt ist, hat in den letzten Jahren wieder eine größere Bedeutung gewonnen. Sie ist 1909 von M. KNUDSEN[1] entwickelt worden.

Die Theorie dieser Methode zur Bestimmung von kleinen Dampfdrucken stützt sich auf die kinetische Gastheorie. Durch molekularkinetische Betrachtungen beim Ausströmen eines Gases durch eine enge, runde Öffnung mit dem Flächeninhalt O in ein Vakuum läßt sich die Knudsen-Formel ableiten (siehe z. B. A. EUCKEN[2]):

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{p_i O}{\sqrt{2\pi M_i RT}}. \tag{2}$$

M_i ist darin das Molekulargewicht und n_i die Molzahl der Komponente i. Diese Formel ist bislang fast nur zur Bestimmung von Dampfspannungen reiner Metalle verwandt worden. Man ging im allgemeinen so vor, daß man bei konstanter Temperatur aus einem Gefäß, das das Metall mit seinem Gleichgewichtsdampfdruck enthielt, dieses durch eine feine, genau ausgemessene Öffnung in einen hoch evakuierten Raum verdampfen ließ. Die Öffnung O muß dabei so bemessen sein, daß die Einstellung des Dampfdruckgleichgewichtes so rasch erfolgt, daß im Gefäß dauernd ein Dampfdruckgleichgewicht herrscht, d. h. der Verlust durch Effusion durch O muß klein gegen die Verdampfungsgeschwindigkeit sein. Da alle Teilchen, die auf das Flächenelement O auftreffen, auch hindurchtreten sollen, muß weiter gefordert werden, daß die Öffnung in einem sehr dünnen Material liegt, denn sonst würden die Teilchen, deren Richtungen nur kleine Winkel mit der Öffnungsebene bilden, gegen die Öffnungswandung fliegen. Man hilft sich hier praktisch so, daß man die Öffnung durch Schneiden begrenzt. Die durch O hindurchgetretenen Metallatome kondensieren sich im küh-

[1] M. KNUDSEN, Ann. Physik **29** (1909) 179.

[2] A. EUCKEN, Lehrbuch der Chemischen Physik II, 1, Akad. Verlagsges., Leipzig (1950) 378.

leren Teil der Apparatur, deren Menge dann chemisch oder physikalisch analysiert werden kann.

Durch Einsetzen der Werte von O in cm^2, der absoluten Temperatur, von R in erg pro Grad, des Molekular- bzw. Atomgewichtes M_i und des Effusionswertes in Mol pro Sekunde ergibt sich nach Gl. (2) p_i in dyn pro cm^2.

Auf diese Weise bestimmte M. KNUDSEN[1] den Dampfdruck von *Hg*. Später folgten nach dieser Methode Dampfdruckmessungen der Metalle: *Pb*, *Cu*, *Ag*, *Au*, *Ga*, *Sn*, *Cd*, die von A. C. EGERTON[3] und P. HARTECK[4] durchgeführt wurden. Durch verschiedene Abänderungen der Methode sind die Dampfdrucke der Metalle: *Ba* von E. RUDBERG und J. LEMPERT[5], *Ca* von E. RUDBERG[6], *Be* von R. B. HOLDEN, R. SPEISER und H. L. JOHNSTON[7] und *Bi* von A. H. WEBER und S. C. KIRSCH[8] und A. H. WEBER und S. G. PLANTENBERG[9] ermittelt worden.

1950 ist in Amerika eine Arbeit erschienen, die erstmalig radioaktive Isotope für diese Methode einsetzt. Im Bereich von 750° bis 1050° C haben H. M. SCHADEL jr., und C. E. BIRCHENALL[10] mit Ag^{110} den Dampfdruck von Silber bestimmt. Bei Messungen mit radioaktiven Isotopen führt man in die Rechnung noch eine Korrektur ein, die die Massenunterschiede von aktivem und inaktivem Isotop berücksichtigt.

Im System *Cd-Zn*, dessen Dampfdruckverhältnisse für die Reindarstellung dieser Metalle durch Destillation in technischer Hinsicht besonders wichtig sind, haben A. C. EGERTON und F. V. RALEIGH[11] durch die Effusionsmethode die Partialdrucke beider Komponenten zu messen versucht. Nach dieser Arbeit sollten ideale Verhältnisse in diesem System vorliegen; das Raoultsche Gesetz sollte also erfüllt sein. Diese Ergebnisse widersprechen den Arbeiten von N. W. TAYLOR[12], der die *Zn*-Aktivitäten aus EMK-Messungen bestimmte, und den

[3] A. C. EGERTON, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **103** (1923) 469.

[4] P. HARTECK, Z. physik. Chemie **134** (1928) 1.

[5] E. RUDBERG und J. LEMPERT, J. chem. Physics **3** (1935) 627.

[6] E. RUDBERG, Phys. Rev. **46** (1934) 763.

[7] R. B. HOLDEN, R. SPEISER und H. L. JOHNSTON, J. Amer. chem. Soc. **70** (1948) 3897.

[8] A. H. WEBER und S. C. KIRSCH, Phys. Rev. **57** (1940) 1042.

[9] A. H. WEBER und S. G. PLANTENBERG, Phys. Rev. **69** (1946) 649.

[10] H. M. SCHADEL JR. und C. E. BIRCHENALL, Journal of Metals **188** (1950) 1134.

[11] A. C. EGERTON und F. V. RALEIGH, J. chem. Soc. (London) **123** (1923) 3024.

[12] N. W. TAYLOR, J. Amer. chem. Soc. **45** (1923) 2865.

Partialdruckmessungen nach der Mitführungsmethode von K. JELLINEK und H. A. WANNOW[13] und E. BURMEISTER und K. JELLINEK[14]. Es ist bisher — meines Wissens — das einzige metallische System, in dem Partialdrucke beider Komponenten vorliegen.

In den letzten Jahren ist die Effusionsmethode öfter zur Ermittlung von Aktivitäten in Legierungen eingesetzt worden. So hat L. D. HALL[15] die Aktivitäten des Goldes in *Au-Cu*-Legierungen bestimmt. Ein Vergleich der erhaltenen *Au*-Aktivitäten mit den *Cu*-Aktivitäten aus EMK-Messungen im gleichen System konnte aber schlecht durchgeführt werden, da die Integration der Duhem-Margulesschen Gleichung größere Fehler bedingt.

Erst kürzlich haben C. L. MCCABE, H. M. SCHADEL und C. E. BIRCHENALL[16] das System *Au-Ag* untersucht. Hier ist ein direkter Vergleich der *Ag*-Aktivitäten möglich, die über die Dampfdrucke nach der Knudsen-Methode und andererseits durch EMK-Messungen ermittelt wurden.

Bei einem kritischen Vergleich der beiden Wege, die zu Aktivitätswerten führen, stellen wir zwei experimentelle Schwierigkeiten fest: bei den Dampfdruckmessungen die Bedingung der Temperaturkonstanz, bei den EMK-Messungen das Auftreten von unübersehbaren Reaktionen an den Grenzflächen, die Anlaß zu unerwünschten Potentialen geben.

Bei Aktivitätsbestimmungen aus Dampfdrucken wird nun immer so vorgegangen, daß man bei einer bestimmten Temperatur den Dampfdruck über der reinen Komponente und andererseits über der Legierung bestimmt, also jeweils zwei Messungen durchführt, wobei sich dann aus dem Verhältnis der Drucke die Aktivitäten ergeben. Die Bedingung der Temperaturkonstanz muß für beide Messungen sehr genau eingehalten werden, da der Dampfdruck nach der Clausius-Clapeyronschen Gleichung stark temperaturabhängig ist und der sich ergebende Fehler direkt in den Aktivitätswert eingeht.

Es entsteht nun die Frage, ob man nicht eine Methode finden könnte, die durch eine einzige Messung p_i und p_i° bzw. das Partial-

[13] K. JELLINEK und H. A. WANNOW, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41** (1935) 346.

[14] E. BURMEISTER und K. JELLINEK, Z. physik. Chem. **A 165** (1933) 121.

[15] L. D. HALL, J. Amer. chem. Soc. **73** (1951) 757.

[16] C. L. MCCABE, H. M. SCHADEL JR. und C. E. BIRCHENALL, Journal of Metals **5** (1953) 709.

druckverhältnis $\frac{p_i}{p_i^\circ}$ und damit die thermodynamische Aktivität zu bestimmen gestattet. Damit wäre die Schwierigkeit der Temperaturkonstanz ausgeschaltet.

2. Überlegungen zur Abwandlung der Knudsen-Methode und die daraus resultierenden Beziehungen.

Wollen wir nach der Knudsen-Methode p_i und p_i° messen, so sind jedenfalls zwei Verdampfungsgefäße — für das Metall und die Legierung — mit den beiden ausgemessenen Öffnungen und zwei getrennte Vakuumräume nötig. Es lag nun der Gedanke nahe, die Effusion „auszurichten" und dann mit einem Vakuumraum auszukommen. Dadurch war es leicht möglich, die beiden Verdampfungsgefäße nebeneinander anzubringen und im Ofen auf gleicher Temperatur zu halten. Die Ausrichtung kann dadurch erreicht werden, daß die Öffnung O, die nach der Knudsen-Voraussetzung in einem möglichst dünnen Material liegen muß ($D \gg L$), zu einem kleinen Kanal erweitert wird. Mit L wollen wir die Dicke des Materials, in dem die Öffnung liegt, und mit D den Durchmesser der Öffnung bezeichnen. Für den Extremfall ($D \ll L$) hieße das, daß wir ein Gas durch eine Kapillare in ein Vakuum strömen lassen. Hierbei müssen wir in erster Linie die Stöße der Teilchen gegen die Wandungen des Kanals berücksichtigen. Würden alle Teilchen an den Wandungen elastisch reflektiert, so würden alle in die Kapillare eintretenden Teilchen diese mit gleichem Winkel wieder verlassen und am anderen Ende entsprechend dem Kosinusverteilungsgesetz in den Vakuumraum gelangen. In Wirklichkeit haben wir aber beim Stoß gegen die Wandung eine diffuse Reflexion anzunehmen. Das Teilchen wird an der Wand absorbiert und nach einer gewissen Verweilzeit in irgendeine Richtung emittiert. Unter dieser Annahme stellt sich ein Zustand ein, für den ein zu Gl. (2) analoger Ausdruck gilt:

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{4\,D}{3\,L} \frac{p_i O}{\sqrt{2\pi M_i RT}}. \tag{3}$$

Die beiden Gleichungen unterscheiden sich nur um einen Faktor, der rein geometrische Verhältnisse berücksichtigt.

Wir wollen nun zwischen diesen beiden extremen Bedingungen einen Zwischenzustand so wählen, daß die Länge des Kanals und der Durchmesser ungefähr gleich werden ($D \approx L$). Die Frage entsteht: wie vollzieht sich jetzt der Effusionsvorgang? Wir betrachten die verschiedenen Richtungen, in denen die Teilchen auf die Öffnung

zufliegen. Ein großer Teil der Partikeln wird direkt durchfliegen können, so daß er an einem gekühlten Plättchen, das in einiger Entfernung am Ausgang des Kanals angebracht ist, direkt kondensiert werden kann. Die restlichen Teilchen prallen auf die Kanalwandungen, wo sie diffus reflektiert werden. Von diesen fällt der größere Teil in das Verdampfungsgefäß zurück, während der andere Teil den Kanal passiert und fast vollständig auf dem gekühlten Plättchen kondensiert werden kann. Auf diese Weise verlassen nur sehr wenige Teilchen mit einem solchen Winkel den Kanal, daß sie an dem Plättchen vorbeifliegen. Diese im Vakuum vagabundierenden und die Messung störenden Teilchen können aber experimentell leicht erfaßt werden, so daß sie in die Auswertung wie ein Nulleffekt bei der Radiometrie eingehen.

Für konstante geometrische Verhältnisse (L und D) können wir diese Vorgänge in einer allgemeinen Formel ausdrücken, die mit den Gl. (2) und (3) Ähnlichkeit hat:

$$\frac{dn_i}{dt} = F \cdot K \cdot \frac{p_i O}{\sqrt{2\pi M_i RT}}. \tag{4}$$

Mit K haben wir den Kondensationskoeffizienten eingeführt, der das Verhältnis der auf dem gekühlten Plättchen absorbierten Teilchenzahl zu der auftreffenden Teilchenzahl ausdrückt. Im Idealfalle wird dieses gleich eins. Der Faktor F drückt die spezielle geometrische Anordnung unseres Versuches aus und damit die Abweichung von der idealen Knudsen-Methode. F könnte man für eine gegebene Anordnung molekularkinetisch berechnen, einfacher führt ein Vergleichsverfahren zum Ziele.

Wenn wir uns lediglich die Aufgabe gestellt haben, thermodynamische Aktivitäten zu messen, so brauchen wir die absoluten Größen nicht zu kennen. Es interessiert dann nur das Verhältnis von p_i zu p_i°. Setzen wir für beide Dampfdrucke Gl. (4) ein, und sorgen wir dafür, daß für die Öffnung über dem reinen Metall und über der Legierung gleiche geometrische Verhältnisse vorliegen, so kürzen sich O und der Faktor F heraus. Da außerdem für die angegebene Versuchsanordnung die Temperatur, die Versuchszeit und der Kondensationskoeffizient gleich angenommen werden können, bleibt letzthin der einfache Ausdruck:

$$\frac{\Delta n_i}{\Delta n_i^\circ} = \frac{p_i}{p_i^\circ} \tag{5}$$

Messen wir die Mengen Δn_i und Δn_i° durch radioaktive Isotope, so ist das Verhältnis der Partialdrucke über der Legierung und dem reinen Metall gleich dem Verhältnis der Radioaktivitäten.

3. Apparatur zur Bestimmung der Dampfdrucke.

Entsprechend den zuletzt angestellten Überlegungen wurde folgende Apparatur entworfen (siehe Abb. 1):

Am unteren Ende eines Rohres aus Supremax-Glas waren zwei kleine Gefäße ausgeblasen, die zur Aufnahme des reinen Metalls und zur Aufnahme der Legierung bestimmt waren. Auf den Boden des Rohres, der genau plan geschliffen war, wurde ein Eisenplättchen von etwa 1 mm Stärke gelegt. Dieses Plättchen hatte zwei genau gleich große Bohrungen, die über die beiden Gefäße zu liegen kamen. In das Glasrohr tauchte ein Kühlfinger aus Messing ein, der nach oben durch einen Glasschliff die Apparatur vakuumdicht abschloß. Gekühlt wurde durch Wasser, das in Pfeilrichtung den Kühlfinger durchlief. Abgeführt wurde das Wasser durch zwei ineinander gesteckte Schläuche. In den unteren Teil des Kühlfingers konnten zwei Plättchen in Bohrungen eingeschraubt werden. Diese auf der Oberseite polierten Plättchen dienten zur Kondensation des Metalldampfes. Das Glasrohr war durch einen seitlichen Ansatz an eine Hochvakuumanlage angeschlossen. Über ein Thermoelement (*Ni-NiCr*), das genau zwischen den beiden Glasausbauchungen lag, konnte die Temperatur kontrolliert werden.

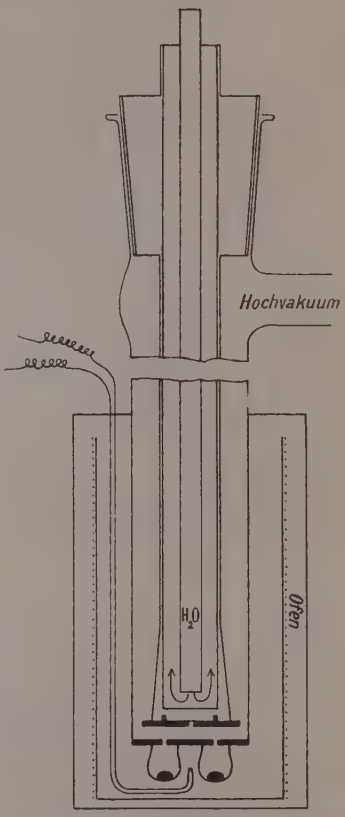


Abb. 1. Apparatur zur Bestimmung der Dampfdrucke.

Zur Verfügung stand ein Radio-Thor-Präparat mit einer Radioaktivität von etwa 0,5 mC. Nach der üblichen Methode wurde der „radioaktive Niederschlag" durch ein elektrisches Feld auf einer Bleifolie gesammelt. Die Hauptmengen des radioaktiven Niederschlags

stellen das *ThB* (Blei-Isotop) und das *ThC* (Wismut-Isotop) dar; das sind gerade die Komponenten des bearbeiteten Systems.

Für die Herstellung radioaktiver, homogener Blei- und Wismutproben müssen wir auf die Originalarbeit[17] verweisen.

4. Durchführung der Messungen.

In zwei getrennten Versuchsreihen wurden die thermodynamischen Aktivitäten des Bleis und die des Wismuts bei einer Temperatur von 913° K ermittelt, wobei für die Berechnung der Wismut-Aktivitäten zwei Wege zur Verfügung standen.

Die kurze Halbwertszeit des *ThC* (60,5 Minuten) machte bei der praktischen Durchführung der Versuche ein sehr schnelles Arbeiten erforderlich. In eines der beiden Verdampfungsgefäße wurde der größere Teil des reinen, radioaktiven Metalls gegeben, während der Rest mit dem gleichen Anteil an radioaktiven Isotopen zusammen mit dem reinen, inaktiven Metall der anderen Komponente in das zweite Gefäß eingewogen wurde.

Während sich das Rohr im Ofen befand, hatte sich auf dem Eisenplättchen am unteren Ende des Kühlfingers eine Metallmenge von etwa 1 mg kondensiert. Diese war als runder, hellgrauer Belag in der Mitte des Plättchens sichtbar. Die Plättchen kamen mit der Stirnseite nach oben in die runden Aussparungen einer Aufnahmevorrichtung aus Pertinax. Dadurch wurde ein Berühren der Plättchen vermieden. Außerdem war es so leicht möglich, sie unter stets gleichen geometrischen Verhältnissen unter ein Zählrohr zu bringen.

Zur Messung der Radioaktivität stand ein Glockenzählrohr mit Glimmerfolie und ein Strahlungsmeßgerät FH 41 der Firma Friesecke & Hoepfner zur Verfügung.

Die gemessenen Impulse pro Zeiteinheit mußten vor der Auswertung noch korrigiert werden. Es waren dabei vier Korrektionen zu beachten:

a) Durch Höhenstrahlung wird bei den Messungen eine zu hohe Radioaktivität vorgetäuscht.

b) Jedes Gerät hat einen Auflösungsfehler, der dadurch hervorgerufen wird, daß zwei zeitlich dicht aufeinander folgende Impulse nicht getrennt werden können. Diese Koinzidenzen treten natürlich

[17] U. GONSER, Dissertation Universität Münster (1953).

um so häufiger auf, je höher die Impulszahl ist. In der Praxis brauchen wir für schwache Präparate nur a, für starke Präparate nur b zu berücksichtigen.

c) Bei der angegebenen Relativ-Methode werden die geometrischen Verhältnisse streng konstant gehalten. Der einzige Ort, wo wir gleiche Bedingungen nicht einhalten können, ist die aufgedampfte Probe selbst. Es wurde eine Absorptionskurve aufgestellt, um damit verschiedenen Dicken der Aufdampfschichten durch eine Korrektur Rechnung zu tragen.

d) Wie schon vermerkt worden ist, werden nicht alle Teilchen, die den Kanal passieren, an den gekühlten Plättchen kondensiert. Die Relativmessung würde dadurch nicht weiter gestört werden, wenn nicht eine Kondensation am benachbarten „falschen" Plättchen eintreten könnte. Empirisch kann leicht die Korrektur ermittelt werden. Dazu wurde ein Versuch durchgeführt, bei dem nur ein Verdampfungsgefäß mit einem radioaktiven Metall versehen war, während das andere leer blieb. Die erhaltenen Radioaktivitäten der beiden Plättchen geben uns ein Maß für die Größe des Effektes.

Bei den vorliegenden Messungen hatten die Korrekturen die Größenordnung von einigen Prozenten. Dabei wirkt sich aber der Umstand günstig aus, daß a und d mit negativem und b und c mit positivem Vorzeichen einzusetzen sind.

5. Thermodynamische Aktivitäten des *Bi* in *Bi-Pb*-Legierungen.

Das Verhältnis der korrigierten Radioaktivitäten der beiden Plättchen ergibt nach Gl. (5) unmittelbar das Verhältnis der Partialdrucke über der Legierung und der reinen Komponente an. Damit haben wir nach Gl. (1) die thermodynamischen Aktivitäten gewonnen. Dies gilt allerdings nur für einen atomaren Dampf. Wismut unterliegt aber in der Dampfphase einem Assoziationsgleichgewicht, das wir in den Gleichungen in doppelter Weise zu berücksichtigen haben: einmal in der Knudsen-Formel (hier geht das Molekulargewicht des Dampfes ein), zum andern bei der Berechnung der thermodynamischen Aktivität aus den Dampfdruckwerten. Gl. (1) gilt nur unter der Voraussetzung eines idealen Gases. Bei Vorhandensein eines Assoziationsgleichgewichtes müssen wir für die Ableitung der Aktivität einen Ausdruck für den thermodynamisch wirksamen Anteil in der Gasphase finden, der der jeweiligen Assoziation Rechnung trägt. (Näheres siehe Originalarbeit[17].)

Das uns interessierende Assoziationsgleichgewicht

$$2\,Bi \rightleftharpoons Bi_2$$

können wir für die Versuchstemperatur berechnen, da die erforderlichen thermodynamischen Daten vorliegen (Einzelheiten s. J. LUMSDEN[18]). Die Rechnung ergibt, daß das Gleichgewicht weitgehend auf der Seite des atomaren Wismuts liegt. Für den geringen Anteil der Doppelatome sind die Gleichungen entsprechend variiert worden.

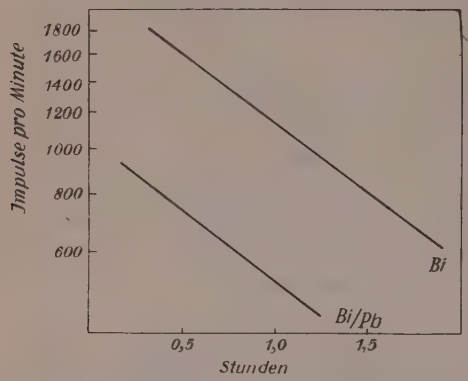


Abb. 2. Radioaktivität für die Plättchen über der Legierung und über reinem Wismut.

In Abb. 2 sind die Radioaktivitäten vom Plättchen über dem reinen *Bi* und vom Plättchen über der Legierung logarithmisch gegen die Zeit aufgetragen. Die erhaltenen Impulszahlen, die in der angegebenen Weise korrigiert waren, fallen nach dem bekannten Abfallgesetz:

$$N_t = N_0\, e^{-\lambda t}, \qquad (6)$$

wobei wir mit λ die Zerfallskonstante des betrachteten Isotopes bezeichnet haben, mit N_0 die Zahl dieser Atome zu Anfang der Messung und mit N_t die Zahl nach der Zeit t, mit der Halbwertszeit des *ThC* ab. Ergeben sich Kurven, so ist dies ein Zeichen dafür, daß keine reine radioaktive Komponente vorliegt, bzw. daß das radioaktive Gleichgewicht noch nicht erreicht ist. Für verschiedene Zusammensetzungen der *Bi-Pb*-Legierungen erhalten

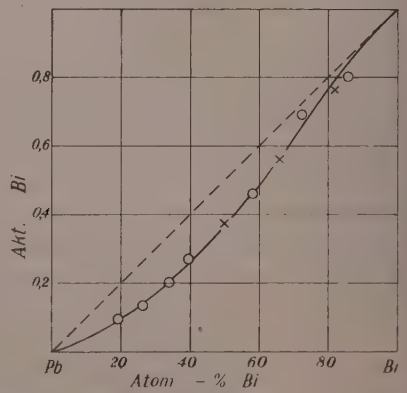


Abb. 3. Thermodynamische Aktivitäten des *Bi* in *Bi-Pb*-Legierungen als Funktion des Molenbruches.

[18] J. LUMSDEN, Thermodynamics of Alloys, The Inst. of Metals, London (1952) 125.

wir Geraden, die einen charakteristischen Abstand von der für reines Wismut gemessenen Geraden haben. Der Abstand wächst mit fallender *Bi*-Konzentration.

In Abb. 2 hat die Legierung beispielsweise eine Zusammensetzung von 58,3% *Bi* und 41,7% *Pb*. Das konstante Radioaktivitätsverhältnis der beiden Plättchen lesen wir ab zu: 0,458. Unter Berücksichtigung des biatomaren *Bi* ergibt sich die thermodynamische Aktivität für die als Beispiel gewählte Zusammensetzung zu: $a_{Bi} = 0{,}481$ und der Aktivitätskoeffizient zu: $f_{Bi} = 0{,}825$ (Tab. 1).

Tabelle 1.

x_{Bi}	a_{Bi}	f_{Bi}
0,191	0,103	0,539
0,262	0,150	0,572
0,341	0,217	0,636
0,394	0,292	0,741
0,583	0,481	0,825
0,723	0,710	0,982
0,856	0,814	0,951

In Abb. 3 sind die erhaltenen thermodynamischen Aktivitäten des Wismuts gegen den Molenbruch der flüssigen Phase mit Kreisen eingezeichnet. Die Kreuze beziehen sich auf Aktivitätswerte, die durch ein zweites Verfahren ermittelt worden sind. Die Legierungen *Bi-Pb* zeigen nach diesen Messungen in ihrem Verhalten eine negative Abweichung von der Raoultschen Geraden.

6. Thermodynamische Aktivitäten des *Pb* in *Pb-Bi*-Legierungen.

Analog zu den *Bi*-Aktivitätsmessungen wurde hier verfahren. Nur lagen die Verhältnisse in mancher Hinsicht einfacher, da bei diesem Metall eine Assoziation in der Dampfphase ausgeschlossen werden kann. Außerdem erlaubte die längere Halbwertszeit des *ThB* ein bequemeres Arbeiten. Nach Einstellung des radioaktiven Gleichgewichtes gibt uns wieder das Verhältnis der Radioaktivitäten das Verhältnis der Parialdrucke an. Nach Gl. (1) erhalten wir damit zugleich die thermodynamischen Aktivitäten.

Bei den Messungen der Abb. 4 hat die Legierung eine Zusammensetzung von 50,3% *Pb* und 49,7% *Bi*. Das konstante Radioaktivitätsverhältnis bzw. die thermodynamische Aktivität des Bleis ergibt sich zu: $a_{Pb} = 0{,}429$. In Tab. 2 sind in Spalte 2 für die entsprechenden Legierungskonzentrationen die ermittelten Aktivitäten und in Spalte 3 die Aktivitätskoeffizienten des Bleis eingetragen. Abb. 5 zeigt den Aktivitätsverlauf in Abhängigkeit vom Molenbruch. Die Abweichung von der Raoultschen Geraden ist also auch für die Bleikomponente negativ.

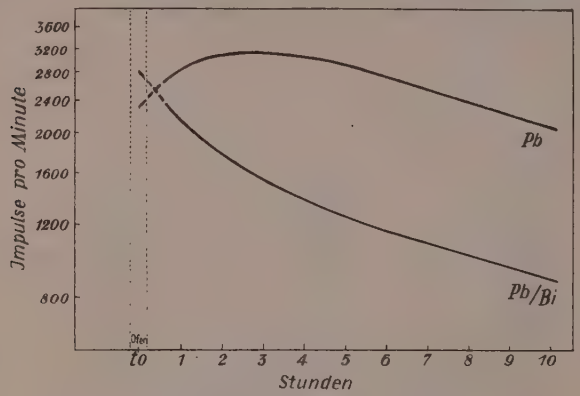


Abb. 4. Radioaktivität für die Plättchen über der Legierung und über reinem Blei.

Tabelle 2.

x_{Pb}	a_{Pb}	f_{Pb}
0,120	0,073	0,608
0,191	0,121	0,634
0,343	0,261	0,761
0,394	0,304	0,772
0,503	0,429	0,853
0,608	0,565	0,929
0,768	0,748	0,974
0,912	0,907	0,995

7. Eine zweite Methode zur Bestimmung thermodynamischer Aktivitäten des *Bi* in *Bi-Pb*-Legierungen.

Wir haben in Abb. 4 gesehen, daß die Radioaktivitätswerte der beiden Plättchen keine Geraden, sondern Kurven ergeben. Dies ist ein Zeichen dafür, daß wir es nicht mit im radioaktiven Gleichgewicht

stehenden Substanzen zu tun haben. Für beide Kurven ist charakteristisch, daß sie sich asymptotisch zwei Geraden nähern, die zueinander parallel laufen, und zwar nähern sich die Radioaktivitätswerte für das reine Blei von unten, die Radioaktivität über der *Bi-Pb* Legierung von oben einer Geraden. Die Abweichungen von den Geraden im ersten Teil der Aktivitätskurven werden durch einen Unter- bzw. Überschuß an *ThC* und seinen Folgeprodukten vom radioaktiven Gleichgewicht hervorgerufen.

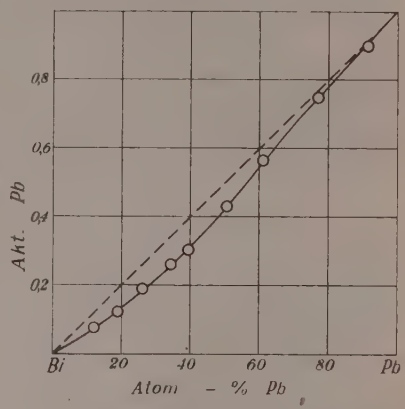


Abb. 5. Thermodynamische Aktivitäten des *Pb* in *Pb-Bi*-Legierungen als Funktion des Molenbruches.

Zunächst wollen wir beide Kurven der Abb. 4 getrennt interpretieren, um damit die Voraussetzung zu schaffen, die thermodynamischen Aktivitäten beider Komponenten unter Ausnutzung des radioaktiven Gleichgewichtes durch einen Versuch zu bestimmen.

Die Radioaktivität für das Plättchen über dem reinen Blei (Abb. 6) klingt in den ersten Stunden nicht ab, sondern steigt sogar an. Die

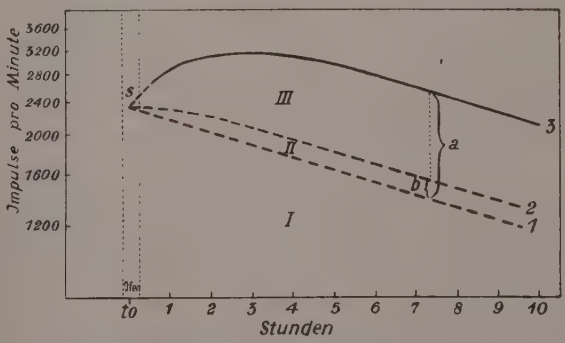


Abb. 6. Radioaktivität des Plättchens über reinem Blei.

Ursache dafür haben wir in dem Zerfall über das *ThC* hinaus (*ThC'*, *ThC''* und *ThD*) zu suchen. Für die weiteren Betrachtungen wollen wir die Vereinfachung machen, daß sich zur Zeit t_0 die Gesamtmenge

Pb und *ThB* am Plättchen kondensiert hat. In Wirklichkeit erstreckt sich die Kondensation über die Zeit, in der sich das Rohr im Ofen befand (punktierter Abschnitt). Die Mitte der Versuchszeit kann hier als t_0 gewählt werden. Die Radioaktivität für diesen Punkt können wir durch Extrapolation aus der erhaltenen Kurve ermitteln. Ziehen wir durch den Punkt *S* die Halbwertszeitgerade des *ThB* (1), so haben wir in der Fläche I ein Maß für die Aktivität, die allein auf das *ThB* entfällt.

Die Nachbildung von *ThC* aus einer vorgegebenen Menge *ThB* (N°_{ThB}) erfolgt entsprechend der Gleichung:

$$N_{ThC} = N^{\circ}_{ThB} \frac{\lambda_{ThB}}{\lambda_{ThC} - \lambda_{ThB}} \left(e^{-\lambda_{ThC} \cdot t} - e^{-\lambda_{ThC} \cdot t}\right). \qquad (7)$$

Die nach dieser Gleichung errechnete *ThC*-Menge wird durch Kurve 2 wiedergegeben. Um die wirklich gemessene Aktivitätskurve 3 verstehen zu können, müssen wir beachten, daß wir durch die Gl. (7) nur die Elementarprozesse pro Zeiteinheit betrachten. Mit unseren Zählrohren messen wir dagegen Aktivitätswerte, die wesentlich durch die Energien der Teilchen und Quanten gegeben sind. Für energiereichere Teilchen und Quanten ist die Wahrscheinlichkeit, daß sie in das Zählrohr eintreten und gezählt werden, größer als für energiearme. Außerdem tragen die Nachfolgeprodukte des *ThC* zur Aktivität bei. Da für diese die Einstellung des radioaktiven Gleichgewichtes rasch erfolgt, können wir ihren Anteil proportional der *ThC*-Menge angeben. Aus diesen Gründen ergeben sich in Wirklichkeit Aktivitätswerte nach Kurve 3, die eine bestimmte „Überhöhung" zur Kurve 2 zeigt. Die Fläche II ist also ein Maß für die Zahl der Teilchen *ThC*, während die Fläche II + III die gemessene Radioaktivität des *ThC* einschließlich seiner Folgeprodukte zum Ausdruck bringt. Wollen wir nun von der Teilchenzahl auf die gemessene Aktivität oder umgekehrt schließen, so müssen wir jeweils mit einem Faktor multiplizieren, den wir aus unseren Darstellungen direkt entnehmen können. Dieser Faktor ist gegeben durch das konstante Überhöhungsverhältnis (s. Abb. 6):

$$\frac{a}{b} = C = 7{,}43. \qquad (8)$$

Für eine gegebene Meßanordnung ist *C* eine Konstante. Ändern wir die geometrischen Verhältnisse — wählen wir beispielsweise ein anderes Zählrohrfenster —, so ändert sich auch *C*, da die Eintrittswahrscheinlichkeit eines Teilchens in das Zählrohr eine andere geworden ist.

Die Legierung war durch Einwaage von Blei, das *ThB* mit seinen Folgeprodukten im radioaktiven Gleichgewicht enthielt, mit einer gewissen Menge Wismut hergestellt worden. Durch das Zusammenschmelzen war durch das *ThC* auch die Wismutkomponente aktiv geworden. Aus der Beziehung, die für das radioaktive Gleichgewicht gilt:

$$N_1 \lambda_1 = N_2 \lambda_2 = \ldots\ldots = N_i \lambda_i \qquad (9)$$

können wir leicht das konstante Verhältnis $N_{ThB} : N_{ThC}$ berechnen, das sich immer in der Gesamtlegierung vorfindet. Über der Legierung stellt sich der Gleichgewichtsdruck:

$$p = p_{Bi} + p_{Pb} \qquad (10)$$

ein. Da beide Komponenten aktiv sind, werden sich am Plättchen neben *Pb* und *Bi* *ThB* und *ThC* kondensieren. Wie Abb. 7 zeigt,

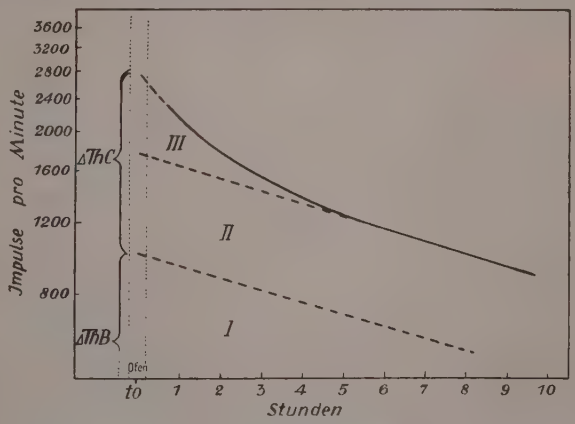


Abb. 7. Radioaktivität des Plättchens über der Legierung.

erfolgt die Einstellung des radioaktiven Gleichgewichtes erst nach einigen Stunden. Wir extrapolieren wieder die Gerade, die dem Gleichgewicht entspricht, bis zur Zeit t_0. Mit Hilfe der Überhöhung C können wir die Fläche unter der Geraden in einen *ThB*-Teil (Fläche I) und einen *ThC*-Teil (Fläche II) gliedern. Fläche III gibt die „überschüssigen" *ThC*-Mengen in bezug auf das radioaktive Gleichgewicht an und fällt deshalb mit einer Halbwertszeit, die dem *ThC* entspricht, ab.

Für die Zeit t_0 spaltet die Gesamtaktivität in den *ThB*-Anteil (Δ-*ThB*) und den *ThC*-Anteil (Δ-*ThC*) auf. Unter Einbeziehung der radioaktiven Gleichgewichtsbedingung (9), der Überhöhung und der

Zusammensetzung der Legierung errechnen sich daraus die abgeschiedenen Mengen an den Plättchen, die durch die vereinfachte Knudsen-Formel (5) das Verhältnis der Partialdrucke von Wismut und von Blei $\frac{p_{Bi}}{p_{Pb}}$ über der entsprechenden Legierung angeben (Berücksichtigung der Assoziation des Wismuts s. U. GONSER[17]).

Für die weitere thermodynamische Aktivitätsberechnung des Wismuts fehlt noch das für die gegebene Temperatur konstante Partialdruckverhältnis von reinem Blei zu reinem Wismut: $\frac{p^{\circ}_{Pb}}{p^{\circ}_{Bi}}$. Wir setzen dazu eine Zwischenmessung an, bei der in ein Verdampfungsgefäß mit *ThC* aktiviertes Wismut, in das andere mit *ThB* aktiviertes Blei gegeben wird. An den beiden Plättchen kondensieren sich die reinen Metalle mit ihren aktiven Isotopen, wobei durch das *ThB* wieder sekundär *ThC* nachgebildet wird. Analog den früheren Überlegungen errechnet sich das Verhältnis der Dampfdrucke über den reinen Metallen: $\frac{p^{\circ}_{Pb}}{p^{\circ}_{Bi}}$.

Da aus den Radioaktivitätskurven die Partialdruckverhältnisse $\frac{p_{Pb}}{p^{\circ}_{Pb}}$ und $\frac{p_{Bi}}{p_{Pb}}$ schon bestimmt wurden, können wir nun das gesuchte Verhältnis des Wismutpartialdrucks angeben:

$$\frac{p_{Pb}}{p^{\circ}_{Pb}} \cdot \frac{p_{Bi}}{p_{Pb}} \cdot \frac{p^{\circ}_{Pb}}{p^{\circ}_{Bi}} = \frac{p_{Bi}}{p^{\circ}_{Bi}} . \qquad (11)$$

Die entwickelte zweite Methode zur Bestimmung der thermodynamischen Aktivität des Wismuts ist also dadurch charakterisiert, daß wir uns bei der Relativmessung nicht auf reines Wismut beziehen, sondern auf reines Blei, wobei uns durch das radioaktive Gleichgewicht das Verhältnis $N_{ThB} : N_{ThC}$ bekannt ist und durch unsere Messung das Verhältnis der Ansprechwahrscheinlichkeit des Zählrohres für diese beiden Isotope.

Tab. 3 gibt die nach dieser Methode berechneten Werte wieder, die durch Kreuze in Abb. 3 eingetragen sind. Wie ersichtlich, ordnen sich die Aktivitäten, die durch die zweite Methode erhalten worden sind, gut ein.

Tabelle 3.

x_{Bi}	a_{Bi}	f_{Bi}
0,497	0,391	0,787
0,657	0,579	0,881
0,819	0,778	0,950

8. Übergang von den relativen Dampfdruckwerten zu den absoluten Größen und Aufstellung einer Dampfdruckisotherme für 913° K.

Wir sind in der Lage, durch Vergleich der Radioaktivitäten Relativ-Dampfdrucke entsprechend der vereinfachten Knudsen-Formel zu bestimmen. Können wir einen Absolutwert einführen, so wären damit alle Dampfdrucke festgelegt. Aus den Dimensionen des Kanals ließe sich molekularkinetisch der Formfaktor F der Gl. (4) berechnen. Der Weg ist kompliziert und durch die schwierige Festlegung der genauen geometrischen Verhältnisse mit einigen Unsicherheitsfaktoren behaftet.

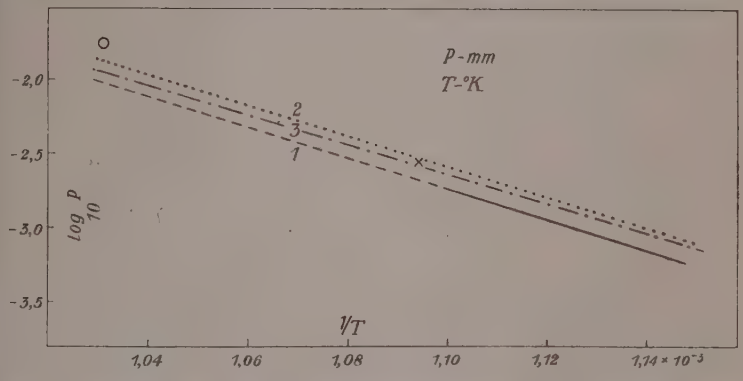


Abb. 8. Vergleich der Wismut-Dampfdruckmessungen. (× = Eigener Wert.)

Für den Dampfdruck des reinen Bleis, der nach der Effusionsmethode von A. C. Egerton[3] im Temperaturbereich unserer Messungen und bei höheren Temperaturen nach den verschiedensten Verfahren bestimmt ist, können wir für unsere Versuchstemperatur von 913° K mit einiger Sicherheit einsetzen:

$$p^{\circ}_{Pb} = 1{,}05 \cdot 10^{-3} \text{ mm } Hg.$$

Für den Wismutdampfdruck ergibt sich dann nach unseren Messungen:

$$p^{\circ}_{Bi} = 2{,}77 \cdot 10^{-3} \text{ mm } Hg.$$

A. H. Weber und G. Plantenberg[9] haben den Dampfdruck des *Bi* für 969,6° K nach der Effusionsmethode ermittelt, wobei sie die kondensierten Wismutmengen kontinuierlich mittels einer Quarzspirale wogen. In Abb. 8 ist der erhaltene Wert durch einen Kreis markiert. Die Kurven sind teilweise durch Extrapolation von *Bi*-Dampfdrucken bei höheren Temperaturen nach den Ergebnissen von:

Kurve 1 A. H. WEBER und S. C. KIRSCH[8], Kurve 2 Int. Crit. Tab.[19], Kurve 3 C. C. KO[20] erhalten worden. Der eigene Wert ist mit einem Kreuz vermerkt.

Tabelle 4.

x_{Pb}	p_{Pb} $\cdot 10^{-3}$ mm *Hg*	p_{Bi} $\cdot 10^{-3}$ mm *Hg*	p $\cdot 10^{-3}$ mm *Hg*
0	—	2,77	2,77
0,10	0,06	2,38	2,44
0,20	0,14	2,02	2,16
0,30	0,23	1,65	1,88
0,40	0,34	1,28	1,62
0,50	0,45	0,96	1,41
0,60	0,57	0,67	1,24
0,70	0,70	0,43	1,13
0,80	0,82	0,25	1,07
0,90	0,93	0,10	1,03
1,00	1,05	—	1,05

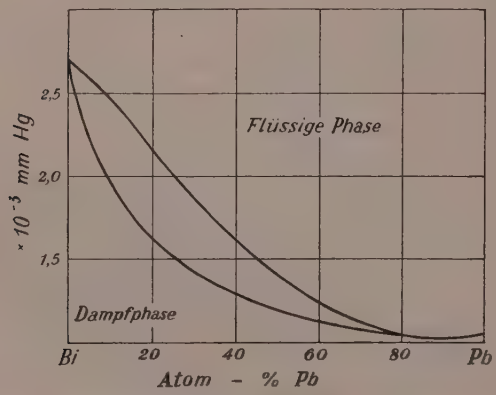


Abb. 9. Dampfdruckisotherme (913° K) für das System *Pb-Bi*.

In Tab. 4 sind für die verschiedenen Legierungskonzentrationen die *Pb*- und *Bi*-Partialdrucke, die nach den ausgezogenen Aktivitätskurven (Abb. 3 und 5) ermittelt wurden, und der Gesamtdruck angegeben. Diese Werte gestatten die Aufstellung einer Dampfdruckisotherme für 913° *K*, aus der man die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen ablesen kann (Abb. 9).

[19] Int. Crit. Tab. **3** (1926) 205.
[20] C. C. Ko, J. Franklin Inst. **217** (1934) 173.

9. Diskussion der Ergebnisse.

Da der Verlauf der thermodynamischen Aktivitäten beider Komponenten über den ganzen Konzentrationsbereich bekannt ist, liegt die Frage nahe, ob die experimentellen Werte in Übereinstimmung mit der Duhem-Margulesschen Gleichung:

$$x \frac{\partial \ln a_2}{\partial x} + (1-x) \frac{\partial \ln a_1}{\partial x} = 0 \qquad (12)$$

sind, mit der wir die Aktivitätswerte ineinander umrechnen können. Die Durchführung verlangt die genaue Kenntnis einer Aktivitätskurve. Es ist ratsam, diejenige Kurve zur Umrechnung zu benutzen, bei der man eine höhere Sicherheit erwarten darf. Nach der angegebenen Methode ist zweifellos die *Pb*-Aktivitätskurve genauer bestimmbar, denn wir brauchen bei diesem Metall keinerlei Assoziation in der Dampfphase zu berücksichtigen, während wir beim assoziierenden Wismut die Formeln in dieser Beziehung variieren müssen, zum andern haben wir beim Blei ein Isotop (*ThB*) vorliegen, das mit seiner zehnmal so großen Halbwertszeit im Vergleich zum Wismutisotop (*ThC*) wesentlich besser zu handhaben ist.

Die Umrechnung der *Pb*-Aktivitäten in die korrespondierenden *Bi*-Aktivitäten ergibt, daß die theoretischen Werte über den ganzen Bereich etwas größer gefunden werden als die experimentellen. Der Grund für diese Abweichung ist wohl darin zu suchen, daß die Assoziation des Wismuts größer ist als errechnet. Berücksichtigen wir das, so würden größere Aktivitätswerte resultieren.

Die vorliegenden Ergebnisse lassen einen Vergleich zwischen den thermodynamischen Aktivitäten zu, die man aus EMK-Messungen erhalten hat und solchen, die aus Dampfdruckmessungen bestimmt waren. Zu dem bearbeiteten System *Pb-Bi* liegen EMK-Messungen von C. Wagner und G. Engelhardt[21] bei Temperaturen von 748° K und 938° K und von H. S. Strickler und H. Seltz[22] bei Temperaturen um 700° K vor. Da in der letztgenannten Arbeit der Temperaturkoeffizient $\frac{\partial E}{\partial T}$ recht genau angegeben ist, kann leicht auf unsere Versuchstemperatur (913° K) umgerechnet werden. Beim Vergleich mit den eigenen Aktivitätskurven aus Dampfdruckmessungen zeigt sich eine recht gute Übereinstimmung.

[21] C. Wagner und G. Engelhardt, Z. physik. Chem. **A 159** (1932) 241.
[22] H. S. Strickler und H. Seltz, J. Amer. chem. Soc. 58 (1936) 2084.

Durch kalorimetrische Messungen bestimmte M. KAWAKAMI[23] für das System *Pb-Bi* die Bildungsenthalpien. Wir kommen durch die eigenen Messungen zu übereinstimmenden Werten, wenn wir annehmen, daß diese Legierungen sich wie reguläre Mischungen verhalten. Unter dieser Voraussetzung lassen sich die partiellen und die molaren Bildungsenthalpien leicht bestimmen. Bei den direkt gemessenen und den berechneten Werten zeigt sich eine Verschiebung des Maximums zur Bleiseite.

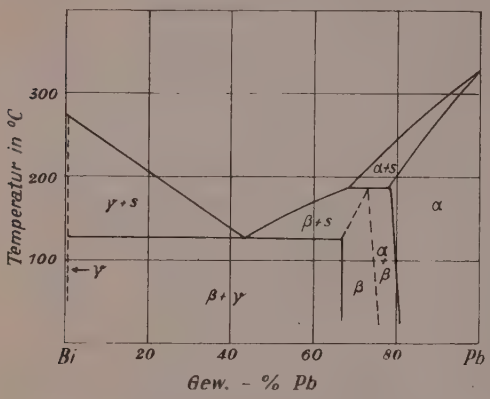


Abb. 10. Erstarrungsdiagramm des Systems *Pb-Bi*.

Für die *Pb-Bi*-Schmelzen können wir nach unseren Aktivitätskurven schwache Attraktionskräfte zwischen den beiden Komponenten erwarten. Diese Kräfte bringt auch die gemessene Dampfdruckisotherme mit dem schwach ausgeprägten Minimum bei etwa 90% Blei zum Ausdruck. Wenn wir noch das Erstarrungsdiagramm *Pb-Bi* (Abb. 10), in dem von H. S. STRICKLER und H. SELTZ[22] eine β-Phase durch thermische Analyse gefunden worden ist, in den Kreis der Betrachtungen ziehen, so können wir die gemessenen Aktivitätskurven, die Bildungsenthalpien und die Dampfdruckisotherme so deuten, daß die Kräfte, die im festen Zustand zu einer neuen Phase führen, sich auch schon bei wesentlich höheren Temperaturen erkennen lassen, bzw. daß die β-Phase schon im schmelzflüssigen Zustand präformiert wird.

Herrn Professor Dr. WOLFGANG SEITH, bin ich für die stete Förderung und Anleitung, die er dieser Arbeit angedeihen ließ, herzlich dankbar.

Für die Untersuchungen standen Geräte der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Prof. Dr. W. SEITH) zur Verfügung.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Münster.

[23] M. KAWAKAMI, Z. anorg. allg. Chem. **167** (1927) 345.

Über wäßrige Konzentrationsketten mit nichtwäßriger Zwischenphase.

Von

K. F. Bonhoeffer, M. Kahlweit und **H. Strehlow** *.

Mit 9 Abbildungen im Text.

(Eingegangen am 20. 11. 53.)

Das elektrochemische Verhalten des folgenden Systems wurde untersucht:

Elektrolyt (a) in H_2O	Elektrolyt (b) in einem mit H_2O nicht mischbaren Solvens	Elektrolyt (a) in H_2O

In der Mittelphase, dem „Öl", wurde ein Salz gelöst, das auf Grund seiner chemischen Natur im Öl trotz niedrigerer *DK* besser löslich ist als in Wasser. In den beiden wäßrigen Phasen befand sich *LiCl* als „hydrophiler" Elektrolyt, das Öl war mit Wasser gesättigtes Chinolin (*DK* - 26), als „oleophiles" Salz wurde Chininhydrochlorid gewählt.

Das beschriebene System verhält sich dann elektrochemisch weitgehend wie ein Ionenaustauscher. Die oleophilen Ionen bleiben auf Grund der Löslichkeitsverhältnisse (im wesentlichen) auf die Ölphase beschränkt und entsprechen den durch Hauptvalenzen an die Austauscherphase gebundenen Festionen im Ionenaustauscher. Im Gegensatz zu den Festionen sind aber die oleophilen Ionen innerhalb der Ölphase frei beweglich, so daß sich unter dem Einfluß des durchdiffundierenden *LiCl* und des damit entstehenden Diffusionspotentials ein Konzentrationsgefälle des Chinin-*HCl* einstellt. Die von Meyer und Sievers, sowie Teorell abgeleitete Formel für Austauscherpotentiale wurde unter Berücksichtigung dieses Effektes modifiziert und die erhaltene Gleichung für die EMK der Ölkette mit dem Experiment verglichen.

Die zur Auswertung notwendigen Überführungszahlen des diffundierenden *LiCl* wurden in bekannter Weise aus Diffusionspotentialmessungen ohne oleophiles Salz gewonnen.

Die gemessenen Potentialdifferenzen stehen in befriedigender Übereinstimmung mit den berechneten Werten. Auch für die früheren Messungen Beutners scheint damit eine hinreichende Deutung gefunden zu sein.

* Herrn Professor Otto Hahn zum 75. Geburtstag in Dankbarkeit gewidmet.

Seit der Aufstellung der Ionentheorie durch Arrhenius und der Theorie der galvanischen Stromerzeugung durch Nernst hat die Frage nach der Natur der bioelektrischen Kräfte die Forschung nicht ruhen lassen. Schon 1890 erkannte Ostwald hierfür die Bedeutung der selektiven Ionenpermeabilität von Membranen, und im ersten Viertel dieses Jahrhunderts haben Untersuchungen von Nernst und Riesenfeld, Haber, Cremer, Höber, Michaelis und Beutner wichtige Gesichtspunkte und Beobachtungen zu dem Problem der Membranpotentiale geliefert. Eine Übersicht über diese Arbeiten findet sich in der zusammenfassenden Darstellung von Wilbrandt[1]. Besonders Beutner[2] hat in seiner bekannten Monographie als Modell biologischer Membranen viele Systeme untersucht, in denen eine nichtwäßrige Phase zwei wäßrige Elektrolytlösungen trennte, die mit je einer reversiblen Metallelektrode in Kontakt standen. Die nichtwäßrige Phase, die wir mit Beutner kurz als „Öl" bezeichnen wollen, sollte die elektrischen Eigenschaften der Membranen nachahmen, und die EMK der galvanischen Kette sollte dem Membranpotential entsprechen. Die Diskussion der mannigfaltigen Befunde von Beutner blieb allerdings unbefriedigend. Die von Teorell und Meyer und Sievers[3] eingeführte theoretische Behandlungsweise von Potentialen läßt sich aber sinngemäß auch auf viele Beutnersche Versuchsergebnisse erweitern[4]. Wir wollen das in der vorliegenden Arbeit für ein besonders charakteristisches Beispiel zeigen. Nach Beutner wird die EMK der obengenannten Kette ganz wesentlich davon beeinflußt, ob man zusätzlich im Öl zur Erhöhung von dessen Leitfähigkeit noch besondere Elektrolyte, etwa Säuren oder Basen, löst, ja sogar das Vorzeichen des „Membranpotentials" kann von der Art des Zusatzes abhängen. Am übersichtlichsten sind solche Ketten, bei denen die beiden angrenzenden wäßrigen Phasen denselben ein-einwertigen Elektrolyten, etwa Alkalihalogenid, in verschiedenen Konzentrationen enthalten. Wir haben

[1] W. Wilbrandt, Erg. d. Physiologie **40** (1938) 204.

[2] R. Beutner, Die Entstehung elektr. Ströme in lebenden Geweben. Stuttgart 1920.

[3] T. Teorell, Proc. Soc. exp. Biol. Med. **33** (1935) 282.
K. H. Meyer und J. F. Sievers, Helv. chim. Acta **19** (1936) 649, 665, 987.

[4] Auf diesen Zusammenhang, der für uns Veranlassung zur vorliegenden Arbeit war, haben kürzlich, nachdem unsere Versuche im wesentlichen abgeschlossen waren, E. Lange und J. Schücker hingewiesen und eine approximative Berechnungsweise veröffentlicht. Siehe hierzu E. Lange und J. Schücker, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **57** (1953) 22.

eine solche Kette aufgebaut und alle Größen gemessen, die nach der Theorie das Potential bestimmen sollten. Die Theorie gibt das Verhalten des Membranpotentials quantitativ wieder.

Eine kurze Zusammenfassung der Versuchsergebnisse wurde auf der letzten Hauptversammlung der deutschen Bunsengesellschaft vorgetragen[5].

Um die in festen Ionenaustauschern bestehenden Verhältnisse, für die ja die obengenannte Theorie von Teorell und Meyer und Sievers im wesentlichen entwickelt worden ist, bestmöglich anzunähern, haben wir als nichtwäßrige Phase eine organische Flüssigkeit gewählt, die in Wasser verhältnismäßig wenig löslich ist. Umgekehrt aber stellt die Flüssigkeit für Wasser ein relativ gutes Lösungsmittel dar, so daß die dadurch bewirkte starke Erhöhung der Dielektrizitätskonstanten eine weitgehende Dissoziation der Elektrolyte auch in der Ölphase zur Folge hat. In dieser Ölphase haben wir einen Elektrolyten aufgelöst, der auf Grund seiner chemischen Verwandtschaft zum Solvens eine bessere Löslichkeit im Öl aufweist als im Wasser. Dieser Elektrolyt — das „oleophile" Salz – sollte in diesem System die Rolle der Festionen in den Ionenaustauschern übernehmen, die dort durch chemische Bindungen auf die Austauscherphase beschränkt bleiben. Die Beschränkung auf die Mittelphase ist dann zwar nicht mehr so vollständig wie dort, jedoch können die dadurch bedingten Abweichungen als Effekte zweiter Ordnung berücksichtigt werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde Chinolin als Öl, und Chininhydrochlorid als oleophiles Salz verwandt. Zur Vereinfachung haben wir ferner als „hydrophilen" Außenelektrolyten ein Salz gewählt, dessen eine Ionenart mit einer des oleophilen Salzes identisch ist, nämlich Lithiumchlorid.

Alle angegebenen Messungen wurden bei 25°C mit wassergesättigtem Chinolin durchgeführt. Die experimentellen Einzelheiten sind im Text im Zusammenhang mit den jeweiligen Meßergebnissen aufgeführt.

I. Die Beutnersche Kette ohne Zusatz von oleophilem Salz. (Nernst-Riesenfeld-Kette)

Das Schema der Versuchsanordnung zur Bestimmung der elektromotorischen Kräfte ist in Abb. 1 wiedergegeben.

[5] K. F. Bonhoeffer, M. Kahlweit und H. Strehlow, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 57 (1953) 614.

Wir wollen schrittweise vorgehen und zunächst die EMK für den Fall berechnen, daß wir dem Öl kein oleophiles Salz zugemischt haben. Es soll sich also um folgendes System handeln:

Kalomel-elektrode	ges. *KCl*-Brücke	Wasser *LiCl* c_1	Chinolin wasserges. c_2 *LiCl* c_3	Wasser *LiCl* c_4	ges. *KCl* Brücke	Kalomel-elektrode
			I	II		

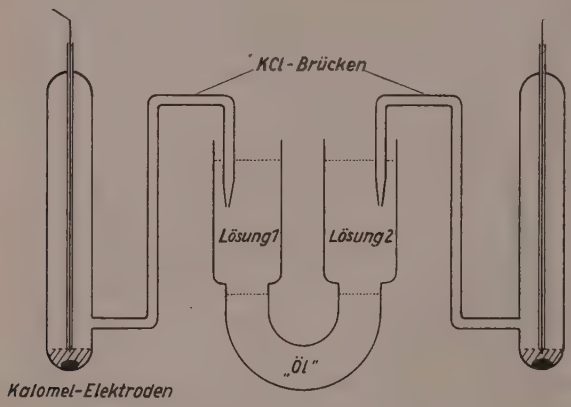


Abb. 1. Prinzip der Versuchsanordnung.

Dabei soll angenommen werden, daß an den beiden Grenzflächen I und II das Verteilungsgleichgewicht eingestellt ist, daß also innerhalb des Chinolins ein Konzentrationsgefälle herrscht, falls c_1 und c_2 verschieden sind. Der Fall ist völlig analog den bereits vor langer Zeit von Nernst und Riesenfeld[6] behandelten, von denen gezeigt wurde, daß nur das Diffusionspotential innerhalb der nichtwäßrigen Phase die EMK der Kette ausmacht.

Für das im Inneren der Ölphase auftretende Diffusionspotential gilt in Abwesenheit eines zweiten Elektrolyten die bekannte Gleichung

$$-d\varphi_D = \frac{RT}{F}(t^+ d\ln a^+ - t^- d\ln a^-) \tag{1}$$

mit den für ein-einwertige Elektrolyten gültigen Überführungszahlen

$$t^i = \frac{u^i}{u^+ + u^-}. \tag{2}$$

[6] W. Nernst und E. H. Riesenfeld, Ann. Physik 8 (1902) 600.

Integriert man diese Gleichung von der Grenzfläche I bis II, so ergibt sich

$$\mid \varphi_D = \frac{RT}{F} U \ln \frac{a_3}{a_2} \quad [+ R] \tag{3}$$

mit der Bezeichnung

$$U = \frac{u^+ - u^-}{u^+ + u^-} . \tag{4}$$

Dabei ist hier der Mittelwert der Überführungszahlen in dem betreffenden Integrationsbereich einzusetzen, da die Beweglichkeiten der beteiligten Ionen im allgemeinen konzentrationsabhängig sein werden. Das Restglied R in der Gleichung enthält grundsätzlich nicht meßbare Einzelaktivitäten. Es kompensiert sich jedoch gegen ein entsprechendes Glied, das an der Meßanordnung (*KCl*-Brücken) auftritt, und kann daher im folgenden unterdrückt werden. (Siehe dazu auch Schlögl und Helfferich[7]). Die Prüfung dieses Ergebnisses zerfällt naturgemäß in drei Teile: 1. die Messung des EMK der Kette, 2. die Bestimmung der Aktivität des *LiCl* in Chinolin und 3. die Bestimmung der Überführungszahlen t_{Li^+} und t_{Cl^-} in Chinolin.

a) Messung der EMK der Kette.

Über die Technik der Zusammenstellung der Kette wird bei den Ketten mit oleophilem Salzzusatz etwas eingehender berichtet. Hier seien nur die Ergebnisse der Messung in Form einer Abbildung mitgeteilt.

Bemerkenswert ist, daß das Vorzeichen des Diffusionspotentials sich bei hohen *LiCl*-Konzentrationen umkehrt, woraus man schließen muß, daß dort das *Li*-Ion dem *Cl*-Ion vorauseilt.

b) Bestimmung der Aktivität von *LiCl* in Chinolin (einschl. der Bestimmung des Dissoziationsgrades aus Leitfähigkeitsmessungen).

Den Bestimmungen der Aktivitäten von *LiCl* wurden Bestimmungen der gegenseitigen Löslichkeit von Chinolin und Wasser vorausgeschickt. Außerdem wurde die Dielektrizitätskonstante von wassergesättigtem Chinolin gemessen, deren Kenntnis später für die Diskussion der Versuchsergebnisse wünschenswert war.

[7] R. Schlögl und F. Helfferich, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **56** (1952) 644.

Die Löslichkeit von Wasser in Chinolin bei 25° C ergab sich zu 17,6 Gew.% (10,6n). Die Lösungsenthalpie ist dabei negativ. Das erfordert strenge Temperaturkonstanz bei allen Versuchen, da schon bei geringer Temperaturerhöhung durch Stromwärme oder andere Einflüsse Wasser ausfällt und die Transport- bzw. Löslichkeitsverhältnisse weitgehend verändert. Der verhältnismäßig hohe Wassergehalt der Ölphase ergab eine Erhöhung der Dielektrizitätskonstanten von 9,0 in

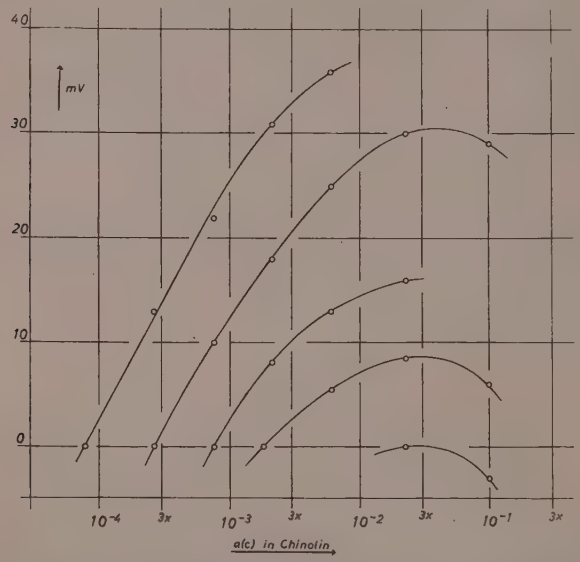


Abb. 2. Diffusionspotentiale von *LiCl* in Chinolin bei 25° C. Die Parameter dieser Kurven sind die festgehaltenen Konzentrationen c_4 der verdünnten Außenlösungen. Als Potential ist die Größe $\varphi_1 - \varphi_4$ angegeben.

trockenem Chinolin auf 25,8 in wassergesättigtem. Die Löslichkeit von Chinolin in Wasser beträgt 0,67 Gew.% (0,05n). Auf Grund dieser geringen Löslichkeit wurden die Außenphasen als rein wäßrige Lösungen behandelt.

Zur Bestimmung der Löslichkeit von Wasser in Chinolin wurden ohne Trocknungsmittel dreifach destilliertes Chinolin und Wasser in einen Meßzylinder bis zu vorgegebenen Marken eingefüllt und dann fünf Stunden gerührt. Nach dem Versuch wurden die beiden Volumina abgelesen und daraus unter Vernachlässigung der Chinolinlöslichkeit in Wasser die Löslichkeit von Wasser in Chinolin berechnet. Die in Wasser gelöste Chinolinmenge wurde durch potentio-

metrische Titration mit Salzsäure bestimmt. Die Dielektrizitätskonstante wurde in einer Wechselstrombrücke bei einer Frequenz von 10 kHz gemessen.

Die Verteilung eines Elektrolyten auf zwei Lösungsmittel genügt bekanntlich dem Nernstschen Verteilungssatz

$$\frac{(a^+ a^-)_{Öl}}{(a^+ a^-)_{H_2O}} = K^2(p, T). \tag{5}$$

Mit der mittleren Aktivität $a^2 = a^+ a^-$ wird daraus

$$\frac{a_{Öl}}{a_{H_2O}} = \frac{(c f)_{Öl}}{(c f)_{H_2O}} = K.^8 \tag{6}$$

Aus dieser Beziehung läßt sich die Aktivität des gelösten Elektrolyten in der Ölphase bestimmen, wenn seine Aktivität in Wasser bekannt ist. Die Größe K gewinnt man aus dem Verteilungskoeffizienten bei hohen Verdünnungen, und man erhält schließlich als Bestimmungsgleichung für die Aktivitätskoeffizienten im Öl die Gleichung

$$f_{Öl} = K \frac{(c f)_{H_2O}}{c_{Öl}}. \tag{7}$$

Tabelle 1. Verteilung von *LiCl* zwischen Wasser und Chinolin bei 25° C. (c in Mol/L)

c in H_2O	c in C_9H_7N	$k\ 10^2$	c in H_2O	c in C_9H_7N	$k\ 10^2$
0,0574	0,0016	2,79	1,14	0,047	4,12
0,0613	0,0019	3,10	1,33	0,058	4,36
0,118	0,0034	2,88	1,34	0,057	4,25
0,120	0,0034	2,83	1,47	0,063	4,28
0,310	0,0093	3,00	2,78	0,180	6,48
0,323	0,0099	3,06	3,00	0,202	6,73
0,347	0,0092	2,65	3,84	0,306	7,97
0,380	0,0127	3,34	14,0	2,3	16,4
1,08	0,043	3,98			

Zur Bestimmung des Verteilungskoeffizienten wurde frisch destilliertes Chinolin mit einer wäßrigen Lösung des Elektrolyten bei 25° C fünf Stunden gerührt und danach in einer gleichfalls thermostatierten Zentrifuge getrennt. Die Salzkonzentrationen wurden dann durch potentiometrische Chlor-Titration gemessen. Das Chinolin wurde zu diesem Zweck mit Perchlorsäure und Methanol mit Wasser in eine Phase gerührt.

Der Wert der Größe K ergibt sich aus Tab. 1 zu

$$K_{LiCl} = 2{,}9_1 \cdot 10^{-2}.$$

[8] Dabei ist hier und im folgenden der Aktivitätskoeffizient durch die Gleichung $f = \frac{a}{c}$ definiert, wobei c die Gesamtkonzentration der dissoziierten und undissoziierten Molekeln bezeichnet.

Damit lassen sich die Aktivitätskoeffizienten von *LiCl* in wassergesättigtem Chinolin mit Hilfe von Gl. 7 und der Literaturwerte[9] für die Aktivitätskoeffizienten von *LiCl* in Wasser berechnen.

Tabelle 2. Aktivitätskoeffizienten von *LiCl* in wassergesättigtem Chinolin bei 25° C.

c	f	c	f
$2 \cdot 10^{-4}$	0,915	$1 \cdot 10^{-2}$	0,685
$5 \cdot 10^{-4}$	0,875	$2 \cdot 10^{-2}$	0,625
$1 \cdot 10^{-3}$	0,845	$5 \cdot 10^{-2}$	0,555
$2 \cdot 10^{-3}$	0,805	$1 \cdot 10^{-1}$	0,515
$5 \cdot 10^{-3}$	0,740	$2 \cdot 10^{-1}$	0,520

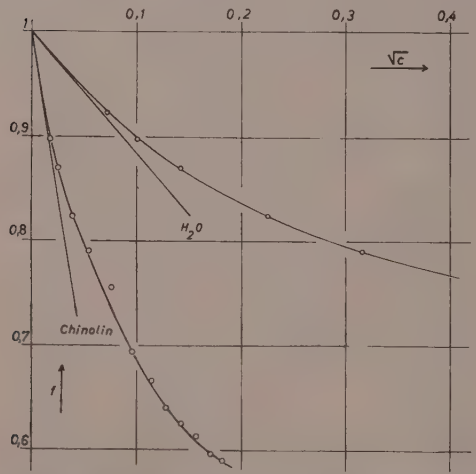


Abb. 3. Aktivitätskoeffizienten von *LiCl* in Wasser und Chinolin für kleine Konzentrationen bei 25° C.

Für genügend kleine Konzentrationen müssen die so gemessenen Aktivitätskoeffizienten der Debye-Hückelschen Theorie genügen, also mit stetiger Tangente in die aus dieser Theorie zu berechnende Grenzgerade übergehen. Diese Grenzgeraden für Wasser und wassergesättigtes Chinolin sind in Abb. 3 eingezeichnet und zeigen eine befriedigende Übereinstimmung mit den aus dem Verteilungssatz berechneten Werten.

[9] G. Scatchard und S. S. Prentiss, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 4355; R. A. Robinson und R. H. Stokes, Trans. Faraday Soc. **45** (1949) 619.

Eine weitere Voraussetzung für die quantitative Behandlung des Problems ist die Forderung, daß *LiCl* auch in der Ölphase den Charakter eines starken Elektrolyten besitzt. Eine Aussage darüber wurde durch Leitfähigkeitsmessungen erhalten. Abb. 4 stellt die Meßergebnisse dar.

Wäre der Elektrolyt vollständig dissoziiert, so müßte sich die Kurve für hinreichend kleine Konzentrationen durch die Onsagersche Gerade darstellen lassen. Will man aber der nicht vollständigen Dissoziation Rechnung tragen, so hat man in die bekannte Gleichung dieser

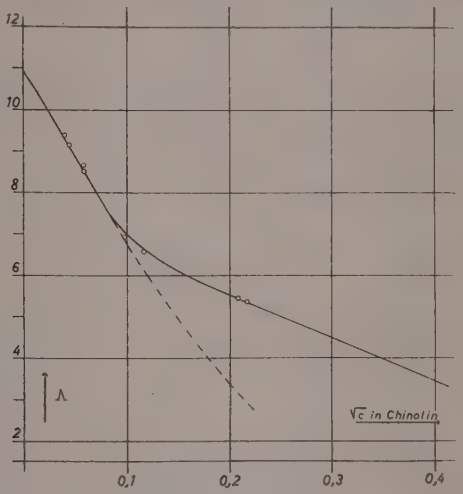


Abb. 4. Molare Leitfähigkeit von *LiCl* in Chinolin bei 25° C.

Geraden noch den Dissoziationsgrad α einzuführen und die Meßwerte etwa nach dem Verfahren von Fuoss und Kraus[10] auszuwerten. Dabei ergibt sich mit der gemessenen Zähigkeit $\eta = 6{,}8\ 10^{-2}$ Poise als Grenzleitfähigkeit $\Lambda_\infty = 10{,}9$, und als Dissoziationskonstante der Wert $D = 2{,}4\ 10^{-2}$. Geht man mit den so berechneten Werten für α, Λ_∞ und D wieder in die erweiterte Onsagersche Gleichung ein, so erhält man für die theoretische Konzentrationsabhängigkeit der molaren Leitfähigkeit eine Kurve, die in Abb. 3 gestrichelt eingezeichnet worden ist. *LiCl* kann also bei kleinen Konzentrationen als genügend starker Elektrolyt angesehen werden, da z. B. bei 0,01 molarer Lösung noch etwa 80% der Moleküle dissoziiert sind.

[10] R. M. Fuoss und Ch. A. Kraus, J. Amer. chem. Soc. 55 (1933) 476.

Die Leitfähigkeit wurde in einer Wechselstrombrücke bei einer Frequenz von 1 kHz gemessen; die Elektroden der Meßzelle waren schwarz platiniert. Die Zähigkeit wurde in einem Viskosimeter nach Höppler gemessen. Das Verfahren beruht auf dem Fall einer geschliffenen Glaskugel durch die Meßflüssigkeit in einem KPG-Rohr.

c) Ermittlung der Überführungszahlen von Li^+ und Cl^- in Chinolin.

Was nun den Wert von U bzw. die Überführungszahlen betrifft, so ergibt sich die Möglichkeit, diese entweder unter Voraussetzung der Gültigkeit von Gl. 3 zu berechnen, oder unabhängig davon zu messen und die Gültigkeit der Formel zu prüfen. Wir haben beide Wege eingeschlagen, indem wir die gesamten Diffusionspotentialmessungen zur Berechnung von Überführungszahlen benutzten, und diese durch zwei unabhängige Messungen nach Hittorf kontrollierten. Die berechneten Überführungszahlen sind in Tab. 3 angegeben.

Tabelle 3. Überführungszahlen von Li^+ und Cl^- aus Diffusionspotentialen bei 25° C.

c in C_9H_7N	t^+ (berechnet)	t^- (berechnet)	$U = t^+ - t^-$ (gemessen)
10^{-4}	0,27	0,73	— 0,46
$3 \cdot 10^{-4}$	$0,30_5$	$0,69_5$	— 0,39
10^{-3}	0,35	0,65	— 0,30
$3 \cdot 10^{-3}$	$0,38_5$	$0,61_5$	— 0,23
10^{-2}	0,41	0,59	— 0,18
$3 \cdot 10^{-2}$	0,47	0,53	— 0,06
10^{-1}	0,53	0,47	+ 0,06

Die aus den direkt gemessenen Überführungszahlen gewonnenen U-Werte sind in Abb. 5 eingetragen.

Man sieht, daß sie sehr gut zu den aus Diffusionspotentialen berechneten U-Werten passen. Diese Werte von U werden wir bei der Behandlung der Beutnerschen Kette mit oleophilem Zusatz verwenden.

Die Überführungszahlen wurden mit einer Stromstärke von 1 mA bei 120 Minuten Versuchsdauer durchgeführt. Obwohl die Werte mit denen aus Diffusionspotentialen berechneten gut übereinstimmen, muß darauf hingewiesen werden, daß die nach Hittorf gemessenen Überführungszahlen mit einem relativ großen Fehler behaftet sind.

Die U-Werte zeigen also einen starken positiven Gang mit steigenden Konzentrationen, im Gegensatz zu rein wäßrigen Lösungen, wo sie nahezu konstant bleiben. Zur Deutung kann man davon ausgehen, daß beide Ionenarten verschieden stark hydratisiert sein werden. Solange die Salzkonzentration relativ klein bleibt, wird bei der im Chinolin gelösten Wassermenge (17%) diese selektive Solvatation etwa der in wäßrigen Lösungen gleichen, d. h., die *Li*-Ionen werden wesentlich stärker hydratisiert sein als die *Cl*-Ionen. Entsprechend wird ihre Beweglichkeit erheblich kleiner sein als die der *Cl*-Ionen; daher sind die

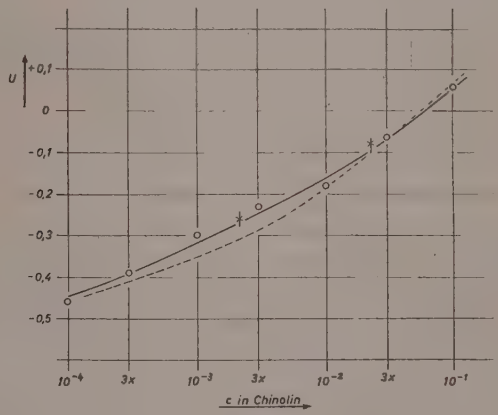


Abb. 5. Überführungszahlen von Li^+ und Cl^- in Chinolin bei 25° C.

U-Werte negativ, und zwar von der gleichen Größenordnung wie in reinem Wasser. Bei höheren Konzentrationen wird allmählich eine gewisse Wasserverknappung eintreten. Die *Li*-Ionen werden ihre Hydrathülle nicht mehr vollständig aufbauen können und dementsprechend schneller werden, bis sie schließlich sogar das Chlor überholen. Also wird U absolut genommen kleiner werden und endlich sein Vorzeichen umkehren. Wir haben uns in einer Überschlagsrechnung davon überzeugen können, daß dieser zur Deutung beschriebene Vorgang auch quantitativ einen Effekt von der auftretenden Größenordnung verursachen kann, was durch die gestrichelte Kurve in Abb. 5 angedeutet wird.

II. Die Beutnersche Kette mit Zusatz von oleophilem Salz.

a) Berechnung des Potentials.

Wir untersuchen jetzt das System, das zum Unterschied von dem bisherigen zusätzlich Chininhydrochlorid im Chinolin gelöst enthält. Dadurch wird unter anderem bewirkt, daß im Chinolin und auch im Wasser, da sich das Chininhydrochlorid auch etwas darin löst, die Konzentration der Lithiumionen nicht mehr gleich der der Chlorionen ist. Wir haben also ein Schema, das sich von dem im Anfang des Abschnittes I gegebenen in seinem Mittelstück unterscheidet und folgendermaßen aussieht:

Wasser	Chinolin		Wasser
c_1	c_2^-	c_3^-	c_4^-
c_1^-	c_2^-	c_3^-	c_4^-
c_1^*	c_2^*	c_3^*	c_4^*
	I	II	

Dabei bezeichnen c^- die Chlorionen, c^- die Lithiumionen und c^* die Chininiumionen.

Die Berechnung des Potentials nehmen wir in drei Schritten vor.

1. Verteilung an den Phasengrenzen.

Die Elektroneutralitätsbedingung in beiden Phasen lautet jetzt

$$c^- = c^+ + c^*, \tag{8}$$

da ja das Chininiumion positiv geladen ist, die negativen *Cl*-Ionen aber beiden Elektrolyten gemeinsam sind. Im Gegensatz zu festen Ionenaustauschern ist diese Gleichung sowohl auf die Austauscherphase — hier die Ölphase — als auch auf die Außenlösungen anzuwenden, da in diesem System die Festionen – hier das oleophile Salz – nicht vollständig auf die Ölphase beschränkt bleiben. Um zu einer Näherung für die sich jetzt einstellende Verteilung zu gelangen, wurde Gl. 1 in der Form

$$\frac{(c^+ c^-)_2 f_2^2}{(c^+ c^-)_1 f_1^2} = K^2 \tag{9}$$

mit $f^- = f^- = f$ geschrieben. Setzt man weiter für die Aktivitätskoeffizienten des Chinin-*HCl* bei kleinen Konzentrationen

$$f^* = f(J) \quad \text{mit} \quad J = \frac{1}{2} \Sigma c_i, \tag{10}$$

so erhält man unter Benutzung von Gl. 8 für die Verteilung an den Phasengrenzen den Ausdruck

$$\frac{c_2^- (c^- - c^*)_2}{c_1^+ (c^+ + c^*)_1} = K^2 \frac{f_1^2}{f_2^2} = L^2. \tag{11}$$

Bei einer genaueren Untersuchung des hier behandelten Problems jedoch müßte man die Verteilung der beiden Salze nebeneinander messen.

2. Verteilung der oleophilen Ionen im Öl.

Während bei festen Ionenaustauschern die Festionen in der ganzen Austauscherphase eine konstante Konzentration besitzen, werden sich die oleophilen Ionen in der Ölphase unter dem Einfluß des dort herrschenden Diffusionspotentials nach der Gleichung

$$-d\varphi_D = \frac{RT}{F} d \ln a^* \tag{12}$$

einstellen. Für $d\varphi_D$ ist hierbei der allgemeine Ausdruck

$$-d\varphi_D = \frac{RT}{F} \Sigma t^i d \ln a^i \tag{13}$$

einzusetzen. Die Summierung ist dabei nur über diejenigen Ionenarten zu erstrecken, die am Stromtransport teilnehmen. Da in erster Näherung angenommen wurde, daß die oleophilen Ionen auf die Ölphase beschränkt bleiben, gilt dies nur für die beiden hydrophilen Ionenarten. Wie aber schon erwähnt, bleibt das Chinin-*HCl* in Wirklichkeit nicht auf die Ölphase beschränkt, sondern diffundiert an den Phasengrenzen in die Außenlösungen hinein. Nimmt man jedoch an, daß die Diffusion an beiden Phasengrenzen gleich groß ist, so kann man den Gesamtstrom des oleophilen Salzes doch wieder gleich Null setzen und die Summierung nur über die *Li*- und *Cl*-Ionen erstrecken. Die Überführungszahlen sind jetzt, in Gegenwart eines zweiten Elektrolyten, gegeben durch

$$t^i = \frac{u^i c^i}{u^+ c^+ + u^- c^-}. \tag{14}$$

Durch Zusammenfassung von Gl. 8, 12 und 13 erhält man

$$d \ln a^* = \frac{u^+ (c^- - c^*)}{u^+ (c^- - c^*) + u^- c^-} d \ln a^+ - \frac{u^- c^-}{u^+ (c^- - c^*) + u^- c^-} d \ln a^-. \tag{15}$$

Eine explizite Integration der rechten Seite dieser Gleichung ist nicht möglich. Verwendet man aber die Näherung in Gl. 10, so folgt aus Gl. 15

$$\frac{da^*}{c^*} = U \frac{da^-}{c^-} \tag{16}$$

wobei U wieder durch Gl. 4 definiert ist, im allgemeinen jedoch wegen der Anwesenheit des Chinin-*HCl* einen anderen Wert als dort besitzen wird. Daraus ergibt sich weiter

$$\frac{dc^*}{c^*} = U\,\frac{dc^-}{c^-} + (U-1)\,\frac{df}{f} \tag{17}$$

und durch Integration

$$\frac{c_3^*}{c_2^*} = \left(\frac{c_3^-}{c_2^-}\right)^U \left(\frac{f_3}{f_2}\right)^{(U-1)}, \tag{18}$$

bzw.

$$\frac{a_3^*}{a_2^*} = \left(\frac{a_3^-}{a_2^-}\right)^U \text{ [11]}. \tag{19}$$

Ersetzt man nun in Gl. 18 die c^- durch den Ausdruck aus Gl. 11, so erhält man für das Verhältnis der Randwerte der oleophilen Ionen

$$\left(\frac{c_3^*}{c_2^*}\right)^{1/U} = \frac{c_3^* + \sqrt{c_3^{*2} + M_4^2}}{c_2^* + \sqrt{c_2^{*2} + M_1^2}} \left(\frac{f_3}{f_2}\right)^{\left(1 - \frac{1}{U}\right)} \tag{20}$$

wobei M als Abkürzung für den Ausdruck

$$M_j^2 = 4L^2\,(c_j^{+2} + c_j^+\,c_j^*) \tag{21}$$

eingeführt ist. Man erhält damit eine Gleichung für zwei Unbekannte, da ja die experimentelle Bestimmung eines der beiden c^*-Randwerte praktisch undurchführbar ist. Für die numerische Auswertung hat man also eine zweite Gleichung einzuführen. Dazu wurde das Konzentrationsgefälle der oleophilen Ionen im Innern der Ölphase als konstant angenommen, also

$$c_2^* = m - y \quad \text{und} \quad c_3^* = m + y \tag{22}$$

gesetzt. Dabei soll m die mittlere Konzentration des oleophilen Salzes in der Ölphase bezeichnen. Da die relativen Abweichungen der Randwerte von diesem Mittelwert klein sein werden, kann man zur numerischen Auswertung von Gl. 20 $y \ll m$ setzen. Geht man mit dieser Annahme in Gl. 20 ein, und sieht vorübergehend von den Aktivitätskoeffizienten ab, so erhält man für die Abweichung der Randwerte von der mittleren Konzentration durch Reihenentwicklung den Ausdruck

$$y = \frac{b-a}{(m+a)\left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b}\right) - \frac{2\,(m+b)}{m\,U}} \tag{23}$$

mit den Abkürzungen

$$a^2 = m^2 + M_4^2 \quad \text{und} \quad b^2 = m^2 + M_1^2. \tag{24}$$

[11] Die vorstehende Ableitung wurde in Anlehnung an eine unveröffentlichte Arbeit von R. Schlögl durchgeführt.

3. Die Potentialdifferenz an der Ölkette.

Die gesamte Potentialdifferenz an der Ölkette setzt sich aus der Summe der drei auftretenden Potentiale zusammen, nämlich der Summe der beiden Phasengrenzpotentiale

$$\Delta\varphi_{\mathrm{I}} + \Delta\varphi_{\mathrm{II}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1^- a_3^-}{a_2^- a_4^-} \qquad (25)$$

und dem Diffusionspotential im Innern, das man durch Integration von Gl. 12 erhält

$$\Delta\varphi_D = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_3^*}{a_2^*}. \qquad (26)$$

Aus der Summe von Gl. 25 und 26 wird speziell für 25° C

$$\varphi_1 - \varphi_4 = 59 \log \frac{a_1^- a_3^- a_3^*}{a_2^- a_4^- a_2^*}. \qquad (27)$$

b) Die Messung der EMK.

Die Messungen wurden in der Versuchsanordnung Abb. 1 durchgeführt. Und zwar wurden dabei die beiden Außenkonzentrationen so variiert, daß sie sich stets im Verhältnis 1:3 befanden. (Nähere Einzelheiten im Zusammenhang mit der numerischen Auswertung.) Als Potential ist die Größe $\varphi_1 - \varphi_4$ angegeben. Bei der Darstellung der Meßergebnisse in Abb. 6 wurde die verdünnte Außenlösung mit $c_4 = 0{,}01$ willkürlich als Nullpunkt gewählt.

Man erhält also qualitativ einen ähnlichen Verlauf der $\varphi - \log c$ Kurven wie bei festen Ionenaustauschern: Bei relativ kleinen Außenkonzentrationen wird das Diffusionspotential in der Ölphase vom oleophilen Salz weitgehend unterdrückt, und das Gesamtpotential hat seinen Ursprung im wesentlichen in den beiden Phasengrenzpotentialen. Dieser Effekt wird um so größer, je höher die Konzentration des oleophilen Salzes wird. Im Grenzfall beträgt die Potentialdifferenz 57 mV (da $f \neq 1$), wenn die Außenkonzentrationen im Verhältnis 1:10 stehen.

Bei größer werdenden Außenkonzentrationen nimmt die Beeinflussung der Verteilung der hydrophilen Ionen durch das oleophile Salz ab, die Phasengrenzpotentiale werden absolut genommen kleiner. Dafür tritt jetzt das Diffusionspotential in Erscheinung, bis bei den relativ hohen Außenkonzentrationen der Einfluß des oleophilen Salzes völlig verschwindet, und die Potentialkurve den charakteristischen Verlauf des reinen Diffusionspotentials annimmt. (Vergl. Abb. 2.)

Noch deutlicher wird diese Darstellung, wenn man statt der Potentialdifferenzen $\Delta\varphi / \Delta \log c$ als Funktion der Außenkonzentrationen

aufträgt, wobei diese Außenkonzentrationen im festen Verhältnis 1 : 10 stehen. Diese von Meyer und Sievers eingeführte Darstellung wurde durch graphische Differentiation ausgeführt.

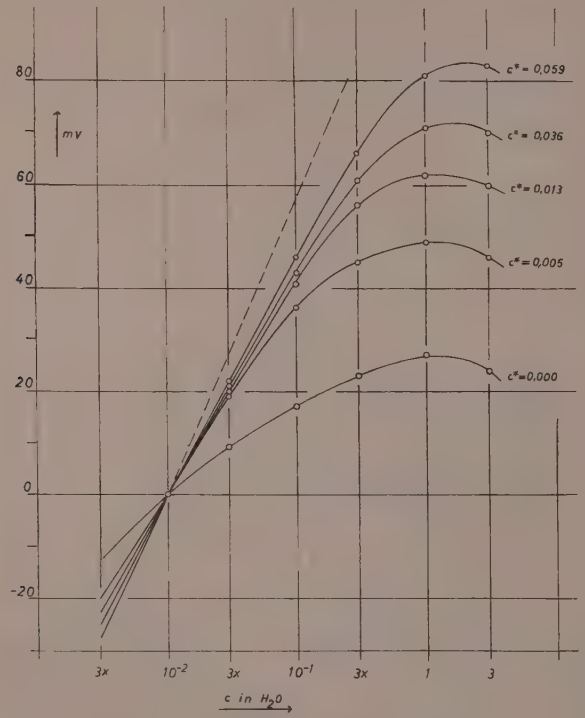


Abb. 6. Potential an der Ölkette mit oleophilem Salz bei 25° C.

Die unterste Kurve ist wieder die des reinen Diffusionspotentials. Die Potentialdifferenzen an der Ölkette mit oleophilem Salz streben mit steigender Chinin-*HCl*-Konzentration gegen den Grenzwert von 57 mV. Mit steigender *LiCl*-Konzentration nehmen die Potentialdifferenzen ab und gehen schließlich mit stetiger Tangente in die Werte für das reine Diffusionspotential über.

c) Verteilungskoeffizient und Leitfähigkeit von Chinin-*HCl*.

Die Verteilungskoeffizienten für das oleophile Chinin-*HCl* wurden nach dem gleichen Verfahren wie für *LiCl* gemessen.

Tabelle 4. Verteilung von Chinin-*HCl* zwischen Wasser und Chinolin bei 25° C.

c in H_2O	c in C_9H_7N	k	c in H_2O	c in C_9H_7N	k
0,0028	0,0020	0,71	0,020	0,072	3,60
0,0031	0,0030	0,97	0,023	0,116	5,05
0,0041	0,0051	1,24	0,052	0,62	11,9
0,0050	0,0065	1,30	0,090	1,12	12,4
0,022	0,070	3,18	0,143	1,32	9,2

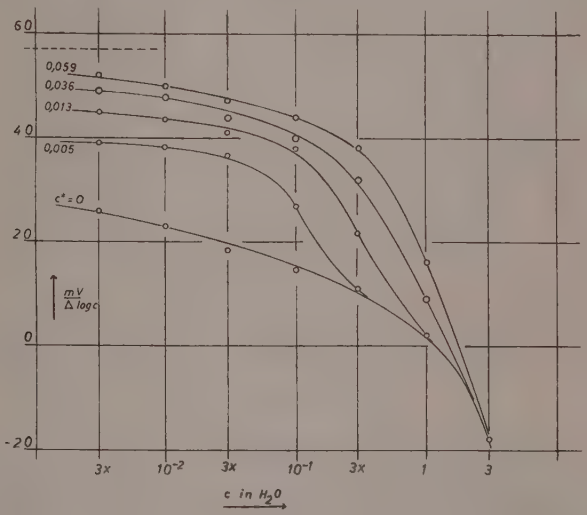


Abb. 7. Die MEYER-SIEVERS-Kurven der Ölkette bei 25°C.

Das oleophile Salz ist also bei sehr kleinen Konzentrationen in Wasser besser löslich als in Chinolin. Jedoch ändert sich dieses Verhalten mit steigenden Konzentrationen sehr schnell, so daß bei den in dieser Arbeit gewählten Konzentrationen das Verhältnis $c_{Öl}:c_{H_2O}$ größer als 1 ist.

Ebenso wurden auch für Chinin-*HCl* die Leitfähigkeiten gemessen. Auf eine weitere Auswertung der Meßergebnisse wurde allerdings verzichtet, da der Verlauf der molaren Leitfähigkeit einen ähnlichen Charakter aufweist wie der für *LiCl* in Abb. 4, so daß auch hier bei kleinen Konzentrationen eine hinreichende Dissoziation angenommen werden darf.

d) Auswertung der Experimente und Vergleich mit der Theorie.

Die Potentialmessungen wurden in der Weise durchgeführt, daß zunächst die verdünnte Außenlösung mit der Ölphase ins Gleichgewicht gerührt wurde. Sodann wurden die beiden Phasen getrennt und die Verteilung des *LiCl* durch Titration der Chlor-Ionen bestimmt. Danach wurde der Ölphase Chinin-*HCl* zugegeben und dessen Konzentration durch eine erneute *Cl*-Titration ermittelt. Schließlich wurden die drei Lösungen wieder in dem auf Abb. 1 beschriebenen U-Rohr zusammengesetzt. Aus dieser Vorbereitung der Messungen folgt, daß

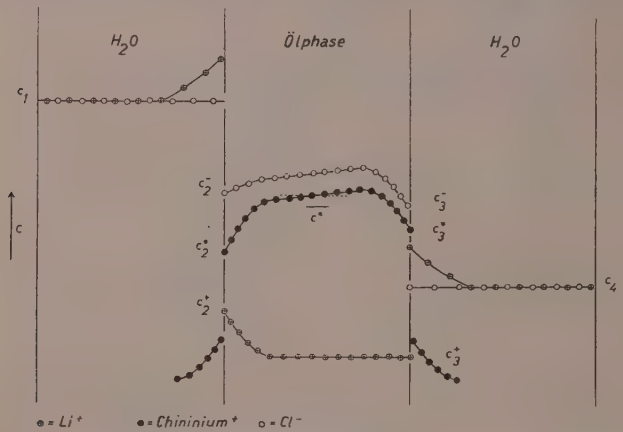


Abb. 8. Angenommene Ionenverteilung zur numerischen Auswertung.

das oleophile Salz mit den beiden wäßrigen Phasen nicht im Gleichgewicht stand, also auf Grund seiner endlichen Löslichkeit in Wasser an den Grenzflächen hinausdiffundierte. Bei der Auswertung jedoch wurde von einer Beeinflussung dieser Diffusion durch die beiden unterschiedlichen Außenkonzentrationen abgesehen und das daraus entstehende Diffusionspotential als in beiden Richtungen gleich groß angenommen. Die sich an den Grenzflächen einstellende mittlere Konzentration m des oleophilen Salzes wurde mit Hilfe der beiden Gleichungen

$$c^*_{H_2O} + c^*_{Öl} = c^*_{H_2O} + m = c^* \text{ (titriert)} \tag{28}$$

und

$$\frac{m'}{c^*_{H_2O}} = k^*(c^*) \tag{29}$$

berechnet[12], wobei k^* den in Tab. 4 aufgeführten Verteilungskoeffizienten des Chinin-*HCl* bezeichnen soll.

Für die titrierte Konzentration $c^* = 0{,}013$ ergab die Rechnung

$$c^*_{H_2O} = 5{,}5 \cdot 10^{-3} \quad \text{und} \quad m = 7{,}5 \cdot 10^{-3}.$$

Mit diesen Werten wurde dann in Gl. 11 eingegangen und die L berechnet. Damit wurde die Verteilung der oleophilen Ionen in der Ölphase nach Gl. 20 gewonnen, wobei als weitere Näherung für U der Wert der Beweglichkeiten bei der Ölkette ohne oleophiles Salz eingesetzt wurde. Diese Näherung erscheint trotz der starken Konzentrationsabhängigkeit der U-Werte berechtigt, wenn man die weiter oben gegebene Deutung dieser Abhängigkeit als richtig annimmt. Dann nämlich dürfte das oleophile Salz an der Wasserverknappung keinen wesentlichen Anteil haben, da es sich auf Grund seiner Größe und chemischen Natur wenig und vorzugsweise mit Chinolin solvatisieren wird. Auf diese Weise erhält man schließlich die c^*-Randwerte in Abhängigkeit von den Außenkonzentrationen. Die Größe der Diffusionspotentiale ist nach Gl. 26 durch den Ausdruck

$$1\,\varphi_D = 59 \log \frac{c_3^*\, f_3^*}{c_2^*\, f_2^*} \tag{26}$$

gegeben. Ersetzt man hierin die unbekannten Einzelaktivitäten durch die Näherung in Gl. 10, schreibt also

$$1\,\varphi_D = 59 \log \frac{c_3^*\, f_3(J)}{c_2^*\, f_2(J)}, \tag{30}$$

so läßt sich der Anteil des Diffusionspotentials durch Einsetzen der oben gewonnenen Randwerte sowie der entsprechenden Aktivitätskoeffizienten berechnen. Die Phasengrenzpotentiale sind nach Gl. 25 gegeben durch

$$1\,\varphi_G = 59 \log \frac{a_1^-\, a_3^-}{a_2^-\, a_4^-}. \tag{25}$$

Mit Hilfe der Elektroneutralitätsbedingung, sowie der Näherung Gl. 10 wird daraus

$$\Delta\,\varphi_G = 59 \log \frac{(c_1^+ + c_1^*)\, f_1\, (c_3^+ + c_3^*)\, f_3}{(c_4^+ + c_4^*)\, f_4\, (c_2^+ + c_2^*)\, f_2}. \tag{31}$$

In dieser Gleichung stehen jetzt nur noch bekannte Größen, so daß sich auch der Anteil der beiden Phasengrenzpotentiale berechnen läßt. Addiert man schließlich die beiden so berechneten Potentiale und vergleicht sie mit den experimentell gefundenen, so ergibt sich

[12] Dabei wurden die Diffusionskoeffizienten des Chinin-*HCl* als in beiden Phasen gleich angenommen.

Tabelle 5. Berechnete und gefundene Potentialdifferenzen an der Ölkette mit oleophilem Salz bei 25° C ($\overline{c^*} = 0{,}013$).

c_1	c_4	$\Delta\varphi_{(ber)}$	$\Delta\varphi_{(gef)}$
10^{-2}	$3 \cdot 10^{-3}$	15	23
$3 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}	21	20
10^{-1}	$3 \cdot 10^{-2}$	23	21
$3 \cdot 10^{-1}$	10^{-1}	17	15
1	$3 \cdot 10^{-1}$	8	6
3	1	−1	−2

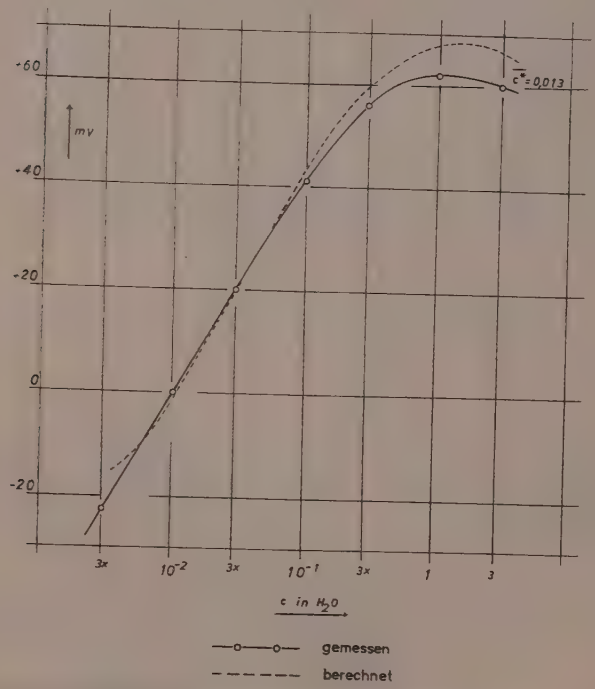


Abb. 9. Experimenteller und berechneter Verlauf der φ - log c Kurve an der Ölkette mit oleophilem Salz bei 25°C.

Die beiden Kurven sind so aufgetragen, daß sie sich im Bereich der mittleren Konzentrationen decken, da dort die bei der Auswertung angenommenen Näherungen am ehesten zutreffen dürften. Daß die berechnete Kurve bei den beiden kleinsten Konzentrationen nicht einen den 57 mV entsprechenden Wert von 28 mV für das Konzen-

trationsverhältnis 1:3 besitzt, liegt an der Tatsache, daß in diesem Bereich das oleophile Salz in beiden Phasen im Überschuß vorhanden ist. Da es sich aber an den Phasengrenzen in erster Näherung im Gleichgewicht befindet, dürfte es dann zu den Potentialen keinen wesentlichen Beitrag liefern. Diesen Verhältnissen wird aber die Näherung in Gl. 31 nicht gerecht.

In Ergänzung sollen noch einmal die Vernachlässigungen aufgeführt werden, unter denen die Theorie bzw. die Auswertung durchgeführt wurden.

1. Die Verteilung der beiden Elektrolyte wurde getrennt gemessen, und in der Auswertung die gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung vernachlässigt.

2. Die Überführungszahlen des *LiCl* wurden in Abwesenheit des oleophilen Salzes gemessen, und in der Auswertung die Beeinflussung dieser Werte durch das Chinin-*HCl* vernachlässigt.

3. Von einer Korrektur der Überführungszahlen mit Hilfe des aus Leitfähigkeitsmessungen ermittelten Dissoziationsgrades wurde abgesehen.

4. Die Einzelaktivitätskoeffizienten der drei Ionenarten wurden durch den mittleren Aktivitätskoeffizienten des *LiCl* bei der betreffenden Ionenstärke angenähert.

5. Das Konzentrationsgefälle des oleophilen Salzes innerhalb der Ölphase wurde als linear angenommen.

6. Die Diffusionspotentiale des aus der Ölphase hinausdiffundierenden Chinin-*HCl* wurden als in beiden Richtungen gleich groß angenommen.

Trotz dieser Näherungen geht aber die Analogie zwischen den Ölketten und den festen Ionenaustauschern sehr weit. Insbesondere bieten die Ölketten im Gegensatz zu Ionenaustauschern unmittelbar die Möglichkeit, die „Festionen"-Konzentration zu variieren und deren Einfluß auf die EMK näher zu studieren.

Schließlich dürfte die vorliegende Beschreibung eine hinreichende Deutung der von Beutner gefundenen Potentialdifferenzen gestatten. Speziell dürfte in den von Beutner untersuchten Ketten mit Salicylaldehyd als Öl die hier im Salicylaldehyd vorhandene Salicylsäure als oleophiler Elektrolyt wirken, so daß die an Ketten dieser Art gefundenen Potentialdifferenzen als Summe von konzentrationsabhängigen Phasengrenz- und Diffusionspotentialen betrachtet werden müssen.

Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen, Bunsenstraße 10.

Über die Oxydation von Kohlenmonoxyd und den Zerfall von Distickstoffoxyd an definiert halbleitenden Oxyden.

Von

Georg-Maria Schwab und **Jochen Block.**

Mit 8 Abbildungen im Text.

(Eingegangen am 30. 11. 53.)

Es werden Kinetik und scheinbare Aktivierungsenergie der Oxydation von Kohlenoxyd an Nickeloxyd und Zinkoxyd gemessen, wobei die Fehlordnung in beiden Oxyden durch Zusatz von anderswertigen Kationen in definierter Weise verändert wird. Es wird gefunden, daß am Nickeloxyd eine Zunahme der positiven Defektstellen, am Zinkoxyd eine Zunahme der quasifreien Elektronen die Katalyse begünstigt, während für den Distickstoffmonoxydzerfall am Zinkoxyd das Umgekehrte gilt. Die Ergebnisse lassen sich geschlossen auf Grund der korpuskularen Fehlordnungstheorie oder des Bändermodells oder der chemischen Auffassung der Fehlordnung deuten. Kohlenoxyd wird am *NiO* geschwindigkeitsbestimmend und als Donator chemosorbiert. Sauerstoff am *ZnO* in einer vorgelagerten Reaktion als Akzeptor.

Einleitung.

Die Entwicklung unserer Kenntnisse über Halbleiter hat einen Stand erreicht, in dem es möglich ist, mit Hilfe des Bändermodells und der korpuskularen Fehlordnungstheorie gewisse Aussagen über die Energiezustände und die Elektronendichte bzw. Elektronendefektdichte im Halbleiter zu machen. Nachdem es mittlerweile an Metallen gelungen ist (Schwab u. Mitarb.[1]), die Elektronendichte und -anordnung im Metall mit dessen katalytischen Eigenschaften in Beziehung zu setzen, ist nun die Zeit gekommen, nach ähnlichen Zusammenhängen auch an Halbleitern zu suchen.

Obgleich Kohlenoxydoxydation und Stickoxydulzerfall in dem stationären Zustand der katalytischen Reaktion die elektrische Leitfähigkeit von Zinkoxyd- und Nickeloxydkatalysatoren beeinflussen[2],

[1] G.-M. Schwab, Discuss. Faraday Soc. 8 (1950) 166.

[2] C. Wagner und K. Hauffe, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 44 (1938) 172.

konnte C. Wagner[3] dennoch nicht den erwarteten Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit des Stickoxydulzerfalls und der durch Zusatz variierten Dichte der quasifreien Elektronen im Zinkoxyd auffinden. Boudart[4] und Cremer[5] konnten dies durch den gegenläufigen Einfluß von Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor begreiflich machen. Schließlich fanden dann Dell, Stone und Tiley[6] am Kupfer-I-Oxyd und Hauffe, Glang und Engell[7] am Zinkoxyd und Nickeloxyd beachtenswerte positive Ergebnisse. Danach zerfällt Stickoxydul besonders leicht an Defektleitern, benimmt sich also als Donator. Unterhalb 300° sind nur Defektleiter wirksam (*CoO*, *NiO*, Cu_2O), und die erst oberhalb 600° wirksam werdenden Oxyde (Al_2O_3, *ZnO*, TiO_2, Fe_2O_3) sind (außer Cr_2O_3) ausschließlich Überschußleiter. Während aber die erstgenannten Autoren[6] hierfür eine begünstigende Wirkung des Sauerstoffüberschusses im Gitter verantwortlich machen, soll nach den anderen[7] die höhere Konzentration der Defektelektronen die geschwindigkeitsbestimmende Sauerstoffdesorption begünstigen.

In der vorliegenden Arbeit wird nun die Oxydation von Kohlenoxyd an solchen Halbleitern vergleichend untersucht, deren Halbleitereigenschaften durch kleine Zusätze fremder Kationen definiert verändert wurden. Entsprechend den Leitfähigkeitsuntersuchungen von Verwey[8] am *NiO* wird durch einwertige Zusätze (Li^+) die Defektelektronenzahl erhöht, durch dreiwertige Zusätze (Cr^{+++}) erniedrigt. Analog wird im Zinkoxyd entsprechend den Leitfähigkeitsmessungen von Wagner[3] und von Hauffe[9] die Zahl der quasifreien Elektronen durch einwertige Zusätze (Li^+) erniedrigt und durch dreiwertige Zusätze (Ga^{3+}, Cr^{3+}, Al^{3+}, bei uns Ga^{3+}) erhöht. Ob zugleich eine Ionenfehlordnung eintritt und welchen Einfluß diese etwa hat, wird später diskutiert werden. Ergänzend wurde an den Zinkoxydpräparaten auch der Zerfall von Stickoxydul gemessen.

---

[3] C. Wagner, J. chem. Physics **18** (1950) 69.

[4] M. Boudart, J. chem. Physics **18** (1950) 571.

[5] E. Cremer und E. Marschall, Mh. Chem. **82** (1951) 840.

[6] R. M. Dell, F. S. Stone und P. F. Tiley, Trans. Faraday Soc. **49** (1953) 201.

[7] K. Hauffe, R. Glang und H. J. Engell, Z. physik. Chem. **201** (1952) 223.

[8] E. J. W. Verwey, P. W. Haayman, F. C. Romeyn und G. W. Oosterhout, Philips Res. Rep. **5** (1950) 173.

[9] K. Hauffe und A. L. Vierk, Z. physik. Chem. **196** (1951) 160.

Versuchsanordnung.

Wir verwandten die von SCHWAB, STAEGER und VON BAUMBACH[10] angegebene und von SCHWAB und ZORN[11] weiter entwickelte Apparatur. Das Fortschreiten einer mit Molzahländerung verbundenen Reaktion läßt sich durch Druckmessung verfolgen. In einem ringförmigen Supremaxrohr *A* liegt auf einem weitmaschigen Quarzsieb *B* der Oxydkatalysator in Pastillenform (Abb. 1). Die Heizwicklung *C* um den Mittelteil des linken Schenkels stellt die gewünschte Temperatur

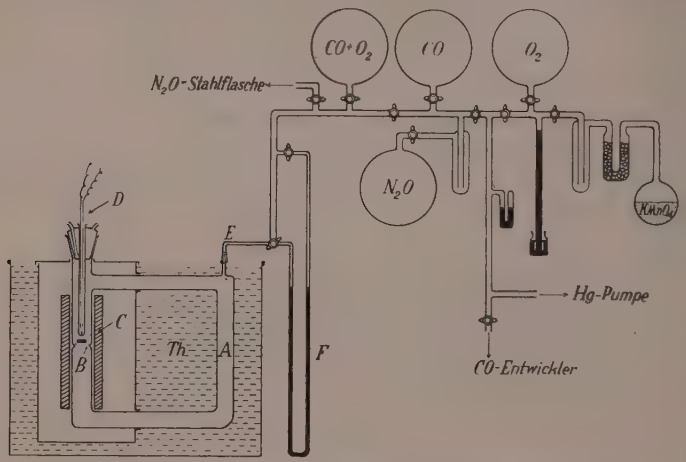


Abb. 1. Vereinfachte Darstellung der Versuchsanordnung.

her und sorgt gleichzeitig für die Zirkulation des Reaktionsgemisches nach dem Thermosyphonprinzip. Das Thermoelement *D* dient zur Messung und zugleich Regelung der Temperatur. Ein Temperaturregler überbrückt in Verbindung mit einer Rückführanordnung einen sinngemäß in den Heizkreis gelegten Zusatzwiderstand und kompensiert so im allgemeinen kleine Netzschwankungen selbsttätig innerhalb ± 1°. Der kalte Teil des Reaktionskreises liegt im Thermostaten *Th*, um Druckschwankungen infolge Änderung der Zimmertemperatur zu vermeiden. Ein enges und kurzes Verbindungsrohr *E* stellt den Anschluß an Manometer *F*, Hochvakuum und Gasvorräte her.

[10] G.-M. SCHWAB, R. STÄGER und H. H. v. BAUMBACH, Z. physik. Chem. **21** (1933) 65.

[11] G.-M. SCHWAB und H. ZORN, Z. physik. Chem. **32** (1936) 169.

Reaktionsgase.

Kohlenoxyd erhielten wir aus Natriumformiat und Schwefelsäure. Es wurde mit Ätzkali, Magnesiumperchlorat und Tiefkühlung gereinigt. Sauerstoff wurde durch thermische Zersetzung von Kaliumpermanganat gewonnen und in flüssigem Stickstoff fraktioniert. Vergleichbare Versuche wurden immer mit demselben Gasgemisch durchgeführt, das 10% Sauerstoffüberschuß enthielt (63% *CO*, 37% O_2). Ihm wurde zuweilen noch Sauerstoff zugesetzt. Nur bei Zinkoxydkatalysatoren konnte auch ohne Gefahr einer Reduktion des Katalysators überschüssiges Kohlenoxyd zugesetzt werden. Bei wenigen Untersuchungen der isothermen Kinetik wurden auch noch andere Gase hinzugefügt. Von diesen wurde Kohlendioxyd im Reaktionsgefäß selbst durch Oxydation von Kohlenoxyd gewonnen. Stickoxydul für die Zerfallsmessungen wurde einer Stahlflasche entnommen und durch fraktionierte Sublimation gereinigt.

Katalysatoren.

Nickelnitratlösungen mit oder ohne darin suspendierte kleine berechnete Mengen von Lithiumcarbonat bzw. Chromoxyd wurden eingedampft, bei 500° zu Oxyd abgebrannt und in einer von dem einen von uns schon beschriebenen Weise[12] zu Pastillen von etwa 10 mm Durchmesser und 2 mm Höhe geformt. Zinkoxyd wurde mit Lithiumcarbonat bzw. Galliumoxyd mechanisch vermengt und verglüht. Sämtliche Oxyde wurden gleichmäßig und innerhalb von Vergleichsreihen auch gleichzeitig 3 Stunden bei 850° C gesintert. Die Zusammensetzung der so hergestellten Katalysatoren ist aus den Tab. 2 und 3 ersichtlich. Die lithiumhaltigen Nickeloxydpräparate fielen schwarz an, die chromhaltigen grün, ein äußeres Zeichen für die Beeinflussung der Energieniveaus und zugleich für die Bildung homogener anomaler Mischkristalle.

Lithiumoxyd wirkt während des Sinterns als Flußmittel und begünstigt ein Zusammenschrumpfen der *NiO*-Pastillen auf etwa 50% und der *ZnO*-Pastillen auf etwa 75% ihres anfänglichen Volumens. Da wir jedoch ohnehin die wahre Oberfläche der Pastillen nicht kennen, ist ein Vergleich der Absolutgeschwindigkeiten zwischen den Präparaten nur größenordnungsmäßig möglich[13].

[12] K. Hauffe und J. Block, Z. physik. Chem. **196** (1951) 438.

[13] Soweit ein Vergleich möglich ist, fällt im allgemeinen mit fallender Aktivierungsenergie der Häufigkeitsfaktor ab, so daß oft der nach der Aktivierungs-

Arbeitsweise und Auswertung.

Die Versuchsdurchführung wurde im einzelnen schon bei SCHWAB, STAEGER und VON BAUMBACH[8] beschrieben. Wir verfuhren analog, allerdings mit einer Einschränkung. Bei der Berechnung der Partialdrucke der einzelnen Reaktionsgase aus dem Gesamtdruck begeht man wegen des toten Raumes im Manometer einen Fehler, der am geringsten wird, wenn man der Rechnung den Abstand vom Enddruck zugrunde legt. Dies war jedoch nur bei dem sehr wirksamen *NiO* möglich, während beim *ZnO* im allgemeinen nur Anfangsgeschwindigkeiten gemessen werden konnten. In diesen Fällen mußten dann die jeweiligen Partialdrucke aus den bekannten anfänglichen so berechnet werden, als ob der gesamte Gasraum an der Umsetzung teilnähme. Für unsere vergleichenden Zwecke ist der Unterschied belanglos.

Versuchsergebnisse.

a) Nickeloxyd.

An allen Nickeloxydkatalysatoren war die Oxydation von Kohlenoxyd eine Reaktion erster Ordnung nach dem Kohlenoxyd und unab-

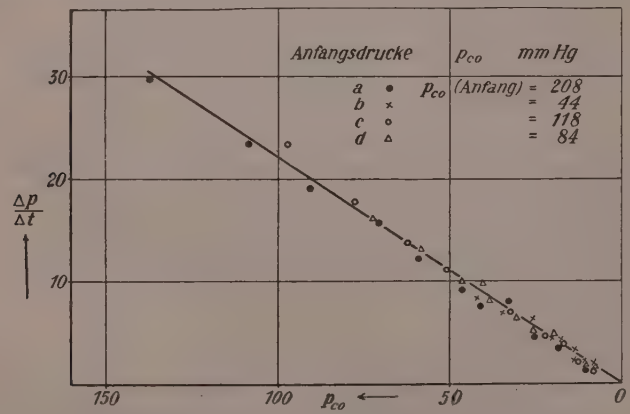


Abb. 2. Abhängigkeit der Geschwindigkeit der *CO*-Oxydation vom Kohlenmonoxydpartialdruck bei verschiedenen Anfangsdrucken, an Nickeloxyd mit 5 Mol% Li_2O bei 380° C.

energie „bessere" Katalysator schlechter katalysiert. Ob im einzelnen der Abfall des Häufigkeitsfaktors, z. B. mit steigendem Lithiumoxydgehalt, auf steigender Sinterung oder abnehmender Aktivierungsenergie beruht, ist kaum zu entscheiden.

hängig von dem Partialdruck des Sauerstoffs sowie auch des entstehenden Kohlendioxyds. Trägt man nämlich den Differenzenquotienten $\Delta p/\Delta t$ (die für einen Druck p jeweils aus der vorhergehenden und der nachfolgenden Ablesung gebildete Differenz Δp durch die zugehörige Zeitdifferenz Δt dividiert) gegen den Partialdruck des Kohlenoxyds (für jeden Druck aus diesem und dem Enddruck errechnet) graphisch auf, so ergibt sich eine gerade Linie, was die erste Ordnung beweist. Diese Gerade ist aber auch für Versuche mit verschiedenen Anfangsdrucken und Anfangszusammensetzungen gemeinsam, was die Unabhängigkeit von den Partialdrucken des Sauerstoffs und Kohlendioxyds beweist; solche Versuche weisen ja bei gleichem p_{CO} untereinander verschiedene p_{O_2} und p_{CO_2} auf. In Abb. 2 ist diese Auftragung wiedergegeben und damit die angegebene Kinetik streng bewiesen.

Zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten wurde es jedoch im einzelnen vorgezogen, die integrierte Form zu benutzen:

$$\log p_{Co} = \log {}_o p_{CO} - k^* t$$

(${}_o p_{CO}$ ist der aus dem Enddruck berechnete anfängliche Partialdruck, k^* ist $k/2{,}3$), (wo k die Geschwindigkeitskonstante ist), und den Partialdruck des Kohlenoxyds logarithmisch gegen die Zeit aufzutragen, so daß die Neigung die Konstante k^* ergibt. Tab. 1 zeigt nun, daß auch die so ermittelten Konstanten unabhängig vom Anfangsdruck und von anfänglich zugesetzten Sauerstoff- und Kohlendioxydmengen sind. Wenn Zusatzversuche vielleicht eine ganz leicht erniedrigte Geschwindigkeit aufweisen, so kann das kaum auf eine spezifische chemische Wirkung zurückzuführen sein, denn Stickstoff und Argon haben denselben Effekt. Wenn er überhaupt reell ist, beruht er wohl eher auf einer konduktiven Verminderung der möglicherweise bei der stark exothermen Reaktion ($\Delta H = -68$ kcal) vorhandenen geringen Übertemperatur der aktiven Stellen.

Die Aufgabe, aus den so bei verschiedenen Temperaturen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten die Aktivierungsenergien mit Hilfe der Arrheniusschen Gleichung zu ermitteln, wird dadurch erschwert, daß, wie wir schon zu Beginn der Versuche fanden, die Wirksamkeit der *NiO*-Katalysatoren anfänglich immer abnimmt. Im allgemeinen stellt sich schließlich ein stationärer Zustand ein, jedoch war es in einigen Fällen nötig, besondere Auswertungsverfahren anzuwenden, worauf jeweils in den Tabellen hingewiesen wird. Für zusatzfreies *NiO*

Tabelle 1.

Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung k^* vom Fremdgaszusatz für die CO-Oxydation an NiO mit 1 Mol% Cr_2O_3 bei 370° C.

Vers. Nr.	${}_0p_{CO}$	Fremdgas	k^*
42 b	106,8	—	0,0236
c	188,2	—	0,0187
d	44,0	—	0,0242
e	61,6	CO_2: 89	0,0178
f	64,0	O_2: 94^{++}	0,0173
g	105,2	—	0,0244
h	67,4	CO_2: 133	0,0173
i$^+$	112,0	N_2: 52	0,0192
k	88,8	N_2: 115	0,0203
l	117,0	—	0,0213
m	86,6	Ar: 112	0,0190
n	102,2	Ar: 65	0,0188

Druckangaben stets in mm Hg.

$^+$ Zwischen Versuch h und i trat ein Wirksamkeitssprung auf. Die Werte i bis n sind gleichmäßig korrigiert.

$^{++}$ 94 mm über die ursprünglichen 37% hinaus.

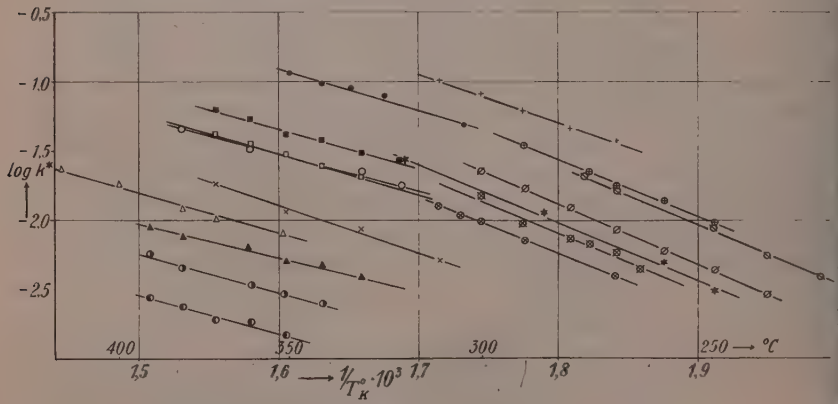


Abb. 3. Arrhenius-Gerade für die CO-Oxydation an Nickeloxyd.

Bedeutung der Symbole:

NiO—Li_2O		NiO—Li_2O		NiO—Cr_2O_3		NiO—Cr_2O_3	
0,1 Mol%	●	1,0 Mol%	△	0,1 Mol%	+	1,0 Mol%	✱
0,1 Mol%	○	1,0 Mol%	▲	0,1 Mol%	×	1,0 Mol%	Ø
0,5 Mol%	□	5,0 Mol%	◐	0,1 Mol%	⊕	2,5 Mol%	⦸
0,5 Mol%	■	5,0 Mol%	◑	0,5 Mol%	⊗	5,0 Mol%	⊠

waren die zeitlichen Änderungen so stark, daß die Aktivierungsenergie überhaupt nicht entnommen werden konnte. Es sei noch bemerkt, daß es gelang, die besprochene Wirksamkeitsabnahme durch wiederholtes kurzzeitiges Erhitzen des Katalysators auf seine Herstellungstemperatur in Luft vorübergehend quantitativ zu beseitigen (siehe weiter unten). Im folgenden werden für die scheinbaren Aktivierungsenergien nur reproduzierbare Werte angeführt. Abb. 3 enthält die zur Berech-

Tabelle 2. Versuchsergebnisse für die *CO*-Oxydation am Nickeloxyd mit Zusätzen.

Katalysator	Vers.-Reihe	q_s	B	log k^* bei $1/T°\,K \cdot 10^3 =$ 1,5	1,6	1,7
NiO—Li_2O						
0,1 Mol%	17	13,5	3,82	— 0,602	— 0,898	— 1,194
	19	12,0	2,68	— 1,254	— 1,516	— 1,778
0,5 Mol%	12	13,5	3,21	— 1,221	— 1,517	— 1,808
	15	13,0	3,21	— 1,053	— 1,338	— 1,624
1,0 Mol%	21	13,2	2,53	— 1,800	— 2,088	— 2,376
	33	10,8	1,52	— 2,032	— 2,270	— 2,510
2,0 Mol%	39+	12,1				
3,0 Mol%	37++	13,3	(2,50	— 1,860	— 2,150	— 2,442)
	40+	12,0				
5,0 Mol%	30	12,8	1,67	— 2,532	— 2,814	— 3,096
	34	12,5	1,84	— 2,255	— 2,531	— 2,802
				log k^* bei $1/T°\,K \cdot 10^3 =$ 1,7	1,8	1,9
NiO—Cr_2O_3						
0,1 Mol%	24	16,0	5,00	— 0,947	— 1,298	— 1,648
	28	15,8	3,64	— 2,230	— 2,572	
	29	18,6	5,75	— 1,150	— 1,563	— 1,975
0,5 Mol%	27	18,6	5,00	— 1,838	— 2,242	— 2,648
1,0 Mol%	23	19,2	5,54	— 1,602	— 2,018	— 2,430
	35	19,6	5,84	— 1,450	— 1,880	— 2,310
2,5 Mol%	36	18,8	5,80	— 1,205	— 1,618	— 2,033
5,0 Mol%	26	18,9	5,36	— 1,674	— 2,088	— 2,507

Die Daten entsprechen der Arrheniusschen Gleichung: $\log k^* \quad B - \frac{q_s}{2{,}3 \cdot RT}$.

Die Werte der 3 letzten Spalten sind aus Versuchsdaten inter- bzw. extrapoliert.

+ Wegen zeitlicher Abnahme der Aktivität wurde hier alternierend bei zwei Temperaturen gemessen.

++ Bei diesem Wert konnte die zeitliche Abnahme der Aktivität gleichmäßig korrigiert werden.

nung dienenden Arrhenius-Geraden $\log k^* / \frac{1}{T}$, Tab. 2 die daraus entnommenen Aktivierungsenergien q_s. Abb. 4 gibt ein anschauliches Bild von dem Einfluß der durch die Zusätze gesetzten Fehlordnung auf die Aktivierungsenergie. Die größten Änderungen treten schon bei kleinen Zusätzen auf, ganz analog den Ergebnissen bei der Leitfähigkeit.

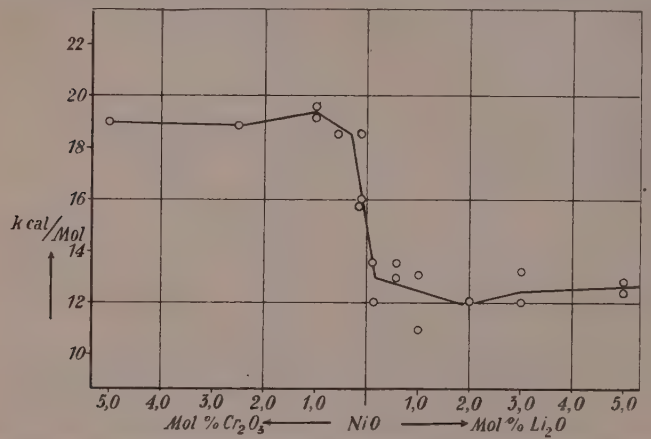


Abb. 4. Aktivierungsenergien der *CO*-Oxydation am Nickeloxyd in Abhängigkeit vom Zusatz anderswertiger Oxyde.

b) Zinkoxyd.

Die isotherme Kinetik ist an Katalysatoren auf Zinkoxydgrundlage völlig anders. Während die Nickeloxydpräparate in dem Temperaturbereich von 250 bis 350° wirksam sind, sind hier, auch bei Verwendung einer großen Zahl von Pastillen, Temperaturen um 550° erforderlich. Auch ist sowohl der Kohlenoxyd- wie auch der Sauerstoffpartialdruck von Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Kohlenoxydoxydation. Zunächst einmal zeigte sich bei den kinetischen Untersuchungen, daß die Reihenfolge, in der die Reaktionsgase in den Katalysatorraum eingelassen werden, von Bedeutung ist. Als Beispiel sind in Abb. 5 drei vergleichbare Versuche angeführt, von denen zwei nach Vorbehandlung mit Kohlenoxyd stark erhöhte, der dritte nach vorheriger Einwirkung von Sauerstoff nicht wesentlich abweichende Anfangsgeschwindigkeit zeigen. Auch nach Abklingen dieser anfänglichen Kohlenoxydaktivierung ergibt aber die Auftragung der Differenzenquotienten gegen den Kohlenoxyddruck keineswegs eine allen Gas-

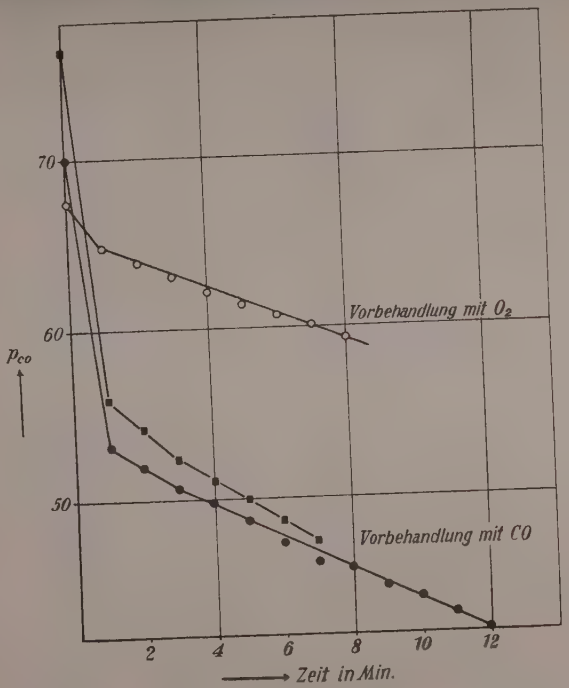


Abb. 5. Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit der *CO*-Oxydation von der Vorbehandlung des Katalysators (*ZnO* mit 0,5 Mol% Li_2O) bei 618° C.

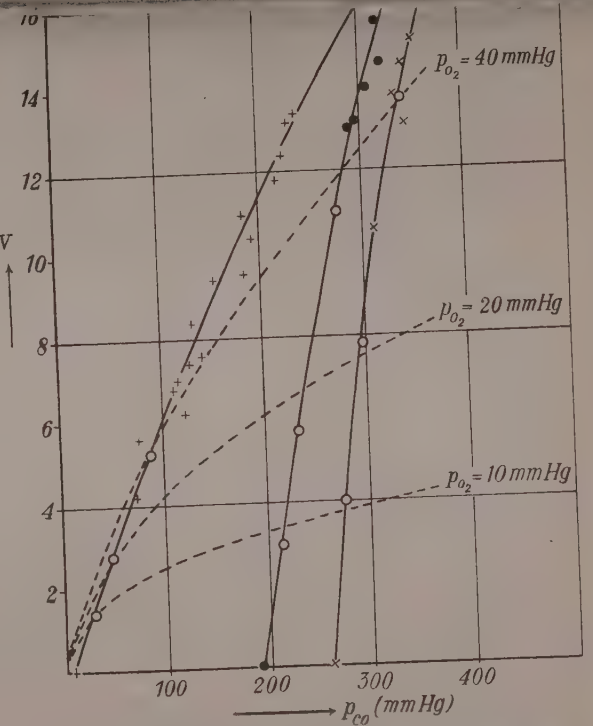


Abb. 6a. Kinetik der *CO*-Oxydation am *ZnO* mit 1 Mol% Ga_2O_3. Ordnung nach *CO* bei festgehaltenem Sauerstoffdruck.

zusammensetzungen gemeinsame Gerade wie in Abb. 2. Abb. 6a enthält diese Auftragung für Versuche mit überschüssigem Kohlenoxyd an Zinkoxyd mit 1% Ga_2O_3 bei 547°. Wir sehen, daß die Versuchsspuren (ausgezogene Linien) weder gerade noch parallel sind. Verbinden wir Punkte gleichen Sauerstoffdruckes auf allen Kurven miteinander, erhalten wir die punktierten Kurven, die also eine gebrochene Ordnung nach dem Kohlenoxyd bei konstantem Sauerstoffdruck bedeuten. Führen wir dieselbe Operation an Versuchen mit überschüssigem Sauerstoff in Abb. 6b durch, d. h. zeichnen wir die Sauer-

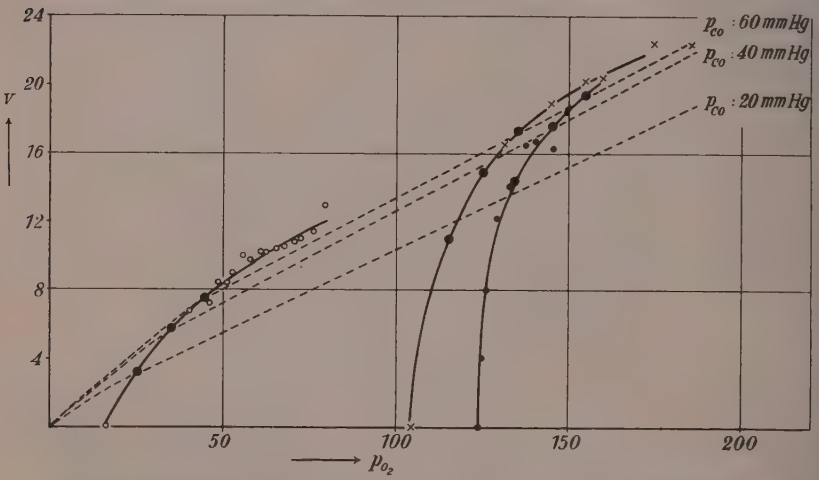


Abb. 6b. Kinetik der CO-Oxydation am ZnO mit 1 Mol% Ga_2O_3. Ordnung nach O_2 bei festgehaltenem Kohlenmonoxyddruck.

stoffabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bei konstantem p_{CO}, erhalten wir nahezu gerade Linien. Insgesamt läßt sich daher die Kinetik bei festgehaltener Temperatur darstellen durch

$$-\frac{dp_{CO}}{dt} = v = k \cdot p_{CO}^{n} \cdot p_{O_2}^{m}$$

wo m und n gebrochene Exponenten sind, und zwar $m \sim 1$. In guter Näherung läßt sich dieser Ausdruck durch den der Langmuir-Hinshelwoodschen Kinetik angepaßten ersetzen:

$$-\frac{dp_{CO}}{dt} = \frac{k \cdot p_{CO} \cdot p_{O_2}}{1 + b\, p_{CO}}$$

und in zweiter Näherung (wegen $m \neq 1$) durch

$$-\frac{dp_{CO}}{dt} = \frac{k \cdot p_{CO} \cdot p_{O_2}}{1 + b\, p_{CO} + c\, p_{O_2}}.$$

Mit $b = 4 \div 5\,c$ wird das gesamte Versuchsmaterial der Abb. 6a und 6b wiedergegeben. Der Mechanismus, der zu einer solchen Geschwindigkeitsgleichung gehört, wird später besprochen.

Es hätte einen unverhältnismäßigen Aufwand erfordert, bei verschiedenen Temperaturen und für alle untersuchten zinkoxydhaltigen Katalysatoren die Konstanten k, b und c einzeln zu bestimmen und so zu den Aktivierungsenergien zu gelangen. Im Rahmen der hier gestellten Aufgabe begnügten wir uns daher damit, scheinbare oder besser Brutto-Aktivierungsenergien zu ermitteln, schon deshalb, weil in den meisten Fällen überhaupt nur die Anfangsgeschwindigkeiten meßbar waren. Es wurden also, als ob die Reaktion von erster Ordnung wäre, die log p_{CO} gegen die Zeit aufgetragen und die Neigung der geradlinigen Anfangsstücke auf Brutto-Geschwindigkeitskonstanten hin ausgewertet, die dann ihrerseits im Arrhenius-Diagramm Brutto-Aktivierungsenergien ergaben. Tab. 3 und Abb. 7 zeigen, daß auch hier eine weitgehende Analogie zur Leitfähigkeit vorhanden ist, d. h., daß Ga_2O_3, das die quasifreien Elektronen und damit die Leitfähigkeit vermehrt, auch die Katalyse begünstigt, indem es die Aktivierungsenergie herabsetzt, Li_2O dagegen umgekehrt wirkt.

Tabelle 3. Versuchsergebnisse für die CO-Oxydation am Zinkoxyd mit Fremdoxyden.

Katalysator	Vers. Reihe	q_s	B	log k* bei $1/T°\,K \cdot 10^3$ = 1,2	1,3	1,4
ZnO (ohne Zusatz)	44	25,9	5,59	— 1,308	— 1,874	
	48	28,2	5,90		— 2,065	— 2,684
ZnO—Ga_2O_3						
0,5 Mol%	46	27,5	5,50		— 2,316	— 2,917
	49	22,2	4,09		— 2,227	— 2,713
	54	19,8	3,30	— 1,905	— 2,337	
	60	23,3	4,18	— 1,939	— 2,446	
1,0 Mol%	47	19,6	3,22		— 2,354	— 2,782
3,0 Mol%	45	19,5	3,47		— 2,073	— 2,497
ZnO—Li_2O						
0,1 Mol%	51	27,9	5,38		— 2,538	— 3,150
1,0 Mol%	59+	29,3	4,93	— 2,755	— 3,396	
3,0 Mol%	56+	31,1	4,64	— 3,517	— 4,198	

Bedeutung der Symbole wie in Tab. 2.

+ Bei diesen Versuchen mußten mehrere Katalysatorpastillen verwendet werden, um noch meßbare Umsätze zu erhalten, jedoch sind alle Werte auch hier auf eine Pastille bezogen.

c) Stickoxydul an Zinkoxyd.

Diese überraschende Tatsache, daß die quasifreien Elektronen im Zinkoxyd dieselbe katalytische Funktion zu haben scheinen, wie die

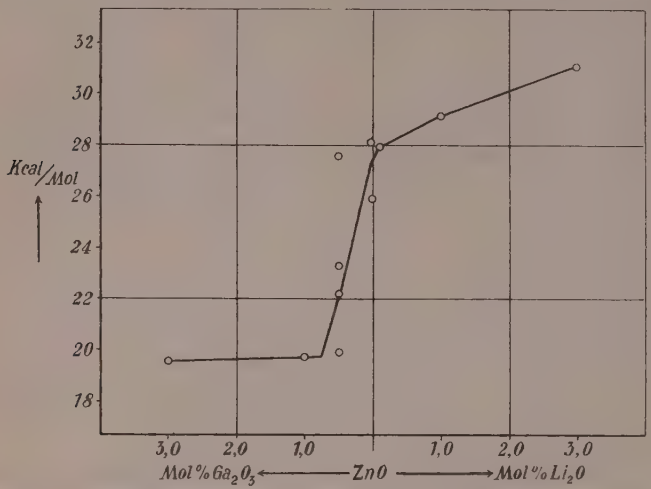


Abb. 7. Aktivierungsenergie der *CO*-Oxydation am Zinkoxyd in Abhängigkeit vom Zusatz anderswertiger Oxyde.

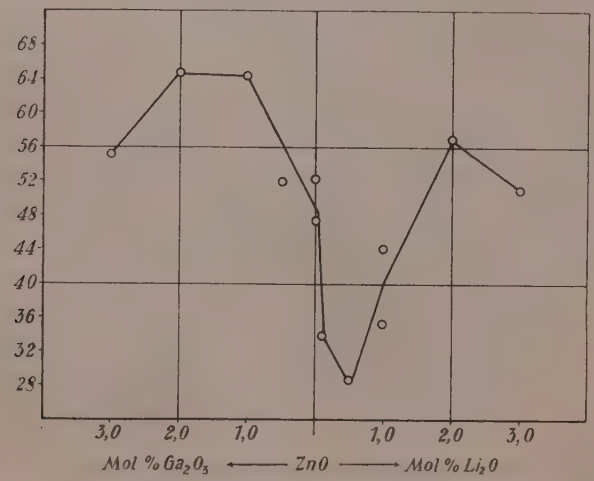


Abb. 8. Aktivierungsenergien des N_2O-Zerfalls am Zinkoxyd in Abhängigkeit vom Zusatz anderswertiger Oxyde.

positiven Ladungsträger im Nickeloxyd, veranlaßte uns, an denselben Zinkoxydkatalysatoren auch den Stickoxydulzerfall zu untersuchen. Leider wird dieser Zerfall unterhalb der durch die Versuchsanordnung festgelegten Temperaturgrenze nur schlecht katalysiert, so daß die gemessenen Geschwindigkeiten nur klein sind und ihre Genauigkeit für eine eingehende kinetische Analyse nicht ausreicht. Immerhin ließ sich qualitativ, in völliger Übereinstimmung mit den an zusatzfreiem Zinkoxyd ausgeführten Messungen von SCHWAB, STAEGER und VON BAUMBACH[10] feststellen:

1. daß die Reaktion in ihrem Zeitverlauf einer höheren als der ersten Ordnung folgt,

2. daß Sauerstoff hemmend wirkt [(2) erklärt zugleich auch (1)].

Die Aktivierungsenergie wurde wie bei Kohlenoxyd wiederum aus Anfangsgeschwindigkeitskonstanten erster Ordnung gewonnen. Die Werte sind in Tab. 4 und Abb. 8 eingetragen. Der Verlauf mit der Fehlordnung ist hier demjenigen bei der Kohlenoxydoxydation gerade entgegengesetzt. Der Wiederanstieg bei höheren Li_2O-Zusätzen, der auch im Leitfähigkeitsdiagramm vorhanden ist[9], scheint dabei besonders bemerkenswert.

Tabelle 4. Versuchsergebnisse für den N_2O-Zerfall am Zinkoxyd mit Fremdoxyden.

Katalysator	Vers. Reihe	q_s	B	log k^* bei $1/T°\,K \cdot 10^3$ = 1,1	1,2	1,3
ZnO (ohne Zusatz)	66	47,3	7,72	– 2,895	– 3,932	
	67	52,5	10,14	— 2,486	— 3,627	
ZnO—Li_2O						
0,1 Mol%	65	33,8	6,73		— 2,146	— 2,887
0,5 Mol%	70+	28,7	3,81	— 3,095	— 3,726	
1,0 Mol%	63+	44,7	7,64	— 3,102	— 4,085	
	71+	35,1	4,93	— 3,517	— 4,286	
2,0 Mol%	76+	57,2	9,58	— 3,904	— 5,154	
3,0 Mol%	64+	51,3	9,50	— 3,820	— 4,942	
ZnO—Ga_2O_3						
0,5 Mol%	73+	52,0	8,98	— 3,520	— 4,658	
1,0 Mol%	72+	64,4	11,85	— 3,622	— 5,030	
2,0 Mol%	75+	64,5	11,97	— 3,578	— 4,981	
3,0 Mol%	74+	55,0	9,61	— 3,610	— 4,797	

Bedeutung der Symbole wie in Tab. 2.

+ Bei diesen Versuchsreihen wurden mehrere Katalysatorpastillen verwendet, jedoch beziehen sich die Werte hier jeweils auf eine Pastille.

Besprechung der Ergebnisse.

Unter den Faktoren, die Einfluß auf die katalytische Kohlenoxydoxydation nehmen können, sind bisher die Geometrie der Oxydoberfläche (Pitzer und Frazer[14]), die Reduktionsgeschwindigkeit und Wiederoxydation des Katalysators (Schwab und Drikos[15], Eckell[16]), die Abhängigkeit vom Sauerstoffgleichgewichtsdruck des Katalysators (Schenck[17], Rienäcker[18]) betont worden. Die Methode, durch geringe Zusätze anderswertiger Ionen — ohne irgendeine wesentliche Änderung der chemischen und geometrischen Eigenschaften — lediglich die Konzentration der Ladungsträger über die Fehlordnung zu beeinflussen, hat nun eindeutige Zusammenhänge mit der elektrischen Leitfähigkeit ergeben, und zwar so, daß sowohl beim Nickeloxyd wie beim Zinkoxyd Zusätze, die die Leitfähigkeit steigern, die Aktivierungsenergie senken, also die Katalyse begünstigen, während für den Stickoxydulzerfall am Zinkoxyd das Umgekehrte gilt. Die Leitfähigkeit ist, ebenso wie die oben genannten anderen Eigenschaften der Katalysatoren, ein Indikator für Art und Maß der Fehlordnung der Halbleiter, so daß die katalytischen Eigenschaften letzten Endes auf die Fehlordnung zurückzuführen sind. Aus diesem Zusammenhange heraus soll nun der Reaktionsmechanismus diskutiert werden.

Nickeloxyd gehört in die Klasse der p-Leiter, Zinkoxyd ist ein n-Leiter. Am Nickeloxyd wird die Kohlenoxydkatalyse begünstigt — die Aktivierungsenergie herabgesetzt — durch solche Zusätze, die die Konzentration der positiven Defektelektronen steigern (Li_2O). Am Zinkoxyd wird umgekehrt die Kohlenoxydkatalyse begünstigt durch solche Zusätze, die die Konzentration quasifreier Elektronen steigern (Ga_2O_3). Gehen wir von den Anschauungen aus, die für die Ameisensäurezersetzung an Metallen und Legierungen gelten[1], daß nämlich die Katalyse durch einen Elektronenübergang zwischen Substrat und Katalysator eingeleitet wird, so bedeuten diese Befunde, daß am Nickeloxyd ein Donatorschritt, am Zinkoxyd ein Akzeptorschritt katalysiert wird. Das heißt: der Elektronenaustausch zwischen Katalysator und Substrat erfolgt am Nickeloxyd vom adsorbierten Gasmolekül zum Katalysator, am Zinkoxyd hingegen umgekehrt. Für

[14] E. C. Pitzer und J. C. W. Frazer, J. physic. Chem. **45** (1941) 761.
[15] G.-M. Schwab und G. Drikos, Z. physik. Chem., Abt. B **52** (1942) 234.
[16] J. Eckell, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **39** (1933) 807.
[17] R. Schenk und H. Wesselkock, Z. anorg. Chem. **184** (1929) 39.
[18] G. Rienäcker, Chem. Techn. **2** (1950) 1.

dieselbe Reaktion haben wir demnach an zwei verschiedenen Katalysatoren mit zwei verschiedenen Mechanismen zu rechnen.

Garner und Mitarbeiter[19] berichten in Verbindung mit Versuchen über die Reduktion von Oxyden durch Kohlenoxyd über Adsorptionsmessungen mit CO, O_2 und CO_2 an ZnO einerseits, Mn_2O_3 und Cu_2O andererseits. Dabei trat der zunächst eigenartige Befund auf, daß CO an Defektleitern mit großer Adsorptionsenergie fest gebunden wird und nur als CO_2 abpumpbar ist, an Überschußleitern aber nur reversibel und schwach gebunden wird. Unsere kinetischen Befunde zeigen, daß die Oxydationsgeschwindigkeit am Nickeloxyd lediglich durch den Partialdruck des Kohlenoxyds bestimmt wird. Beide Befunde zusammen neben dem Einfluß der durch Beimengungen gesetzten Fehlordnung führen zu dem Schluß, daß die aktivierte Form des Kohlenoxyds vermutlich in einer chemosorbierten Schicht von elektronenverarmtem CO zu suchen ist, gemäß

$$CO + n \oplus (\text{Kat.}) = CO^+ + (n - 1) \oplus (\text{Kat.}),$$

wobei $\oplus$ eine Defektstelle im Katalysator bedeutet. Diese Formulierung soll nicht unbedingt wirklich positive CO-Ionen andeuten, sondern kann sich ebensogut auf eine kovalente Bindung beziehen, deren Bindungselektronen jedoch dem CO entstammen. Die weiteren Schritte, nämlich Desorption des CO als CO_2

$$CO^+ + O^- = CO_2$$

und Chemosorption von Sauerstoff oder vielmehr Reoxydation des Katalysators unter Wiederherstellung der Defektstelle

$$\tfrac{1}{2} O_2 = O^- + \oplus (\text{Kat.})$$

sind nach Ausweis der Kinetik unmeßbar rasch (zu den Formulierungen ist wieder zu sagen, daß damit über die wirkliche Größe der positiven und negativen Ladungen keine Aussage gemacht werden soll). Diese Vorstellung steht auch im Einklang mit den Befunden über die Kohlenoxydoxydation an Spinellen[20], wo sich ebenfalls zeigen ließ, daß sich Kohlenoxyd als Elektronendonator gegenüber den Elektronendefektstellen des Katalysators betätigt.

Am Zinkoxyd ist umgekehrt eine Erhöhung der Konzentration quasifreier Elektronen fördernd für die Kohlenoxydkatalyse und

[19] E. W. Garner, J. chem. Soc. [London] (1947) 1239.

[20] G.-M. Schwab und E. Roth, Conference on The Structure and Properties of Solid Surfaces, N.R.C. 1952.

ungünstig für die Stickoxydulkatalyse. Auch Sauerstoff wirkt im gleichen Sinne, indem er mit positivem Exponenten in die Geschwindigkeitsgleichung der Kohlenoxydoxydation eingeht, die Stickoxydulspaltung aber hemmt. Diese vier Befunde zusammen legen die Vorstellung nahe, daß beide Reaktionen über eine Chemosorption von Sauerstoff verlaufen, gemäß

$$O + n \ominus (\text{Kat.}) = O^- + (n - 1) \ominus (\text{Kat.}),$$

wobei $\ominus$ quasifreie Elektronen darstellen. Die von uns am Zinkoxyd gefundene Kinetik deutet nun darauf hin, daß der Folgeprozeß, die Reaktion des Chemosorpts mit Kohlenoxyd, nicht unmeßbar rasch verläuft wie die Folgeprozesse am Nickeloxyd, sondern mit einer der Chemosorptionsgeschwindigkeit vergleichbaren Geschwindigkeit, wenigstens bei der Temperatur der Kinetikmessungen. Setzen wir nämlich an:

$$\tfrac{1}{2} O_2 \,(\text{Gas}) \xrightarrow{k_1} O \,(\text{ads.})$$

$$O \,(\text{ads}) \xrightarrow{k_2} \tfrac{1}{2} O_2 \,(\text{Gas})$$

$$O \,(\text{ads}) + CO \xrightarrow{k_3} CO_2 \,(\text{Gas})$$

und bezeichnen die Zahl der für Chemosorption von Sauerstoff verfügbaren Plätze mit N, so erhalten wir:

$$\frac{d\,[O\,(\text{ads})]}{dt} = 0 = k_1 p_{O_2} (N - [O\,(\text{ads.})]) - (k_2 + k_3 p_{CO})\,[O\,(\text{ads.})]$$

$$\frac{-d\,p_{CO}}{dt} = k_4\,[O\,(\text{ads.})] \cdot p_{CO}$$

und daraus nach bekannten Methoden

$$\frac{-d\,p_{CO}}{dt} = \frac{k_3 N \dfrac{k_1}{k_2} \cdot p_{O_2} \cdot p_{CO}}{1 + \dfrac{k_3}{k_2} p_{CO} + \dfrac{k_1}{k_2} p_{O_2}},$$

also genau das oben empirisch gefundene Resultat. Die oben genannten Zahlenwerte bedeuten, daß bei 547° eine Kohlenoxydmolekel mit einem chemosorbierten Sauerstoffatom nur 4- bis 5mal häufiger reagiert als freier Sauerstoff mit einem Adsorptionszentrum (Störstelle). Die Erniedrigung der scheinbaren Aktivierungsenergie durch Zusatz von Gallium kann nach diesem Mechanismus entweder die wahre Aktivierungsenergie der Geschwindigkeitskonstanten k_3 betreffen, oder aber von einer Erhöhung der Adsorptionsenergie herrühren, die als negativer Temperaturkoeffizient der Adsorptionskonstanten k_1/k_2 ein-

geht. Wir möchten das letztere annehmen, daß also der Galliumzusatz die Adsorptionsenergie für Sauerstoff erhöht, indem er neue quasifreie Elektronen schafft.

Dies wird plausibel, wenn wir unsere Ergebnisse nunmehr nicht wie bisher durch die korpuskulare Fehlordnungstheorie ausdrücken, sondern mit DOWDEN[27] durch das Bändermodell der Halbleiter. Hiernach liegt das Ferminiveau (chemisches Potential der Elektronen) in Überschuß(n-)leitern hoch, in Defekt(p-)leitern tief, und deshalb werden an Überschußleitern leichter Elektronen austreten und negative Chemosorptionsschichten entstehen, an Defektleitern leichter Elektronen eintreten und positive Chemosorptionsschichten entstehen. Daß Zusätze, die die Konzentration der Defektstellen bzw. der quasifreien Elektronen ändern, die Aktivierungsenergie im ersten Falle, die Adsorptionsenergie im zweiten Falle beeinflussen, ist dann nach BOUDART[28] insofern verständlich, als mit der Konzentration der Ladungsträger sich auch ihre Austrittsarbeit bzw. das Ferminiveau verschiebt. Das muß im Falle des Nickeloxyds die Aktivierungsenergie der Chemosorption von Kohlenoxyd, im Falle des Zinkoxyds die Adsorptionsenergie von Sauerstoff beeinflussen, während ein unmittelbarer Einfluß auf die Aktivierungsenergie der chemischen Reaktion zwischen chemosorbiertem Sauerstoff und auftreffendem Kohlenoxyd weniger leicht verständlich wäre.

Wir können aber unsere Ergebnisse noch in einer dritten Art ausdrücken, die auf diesem Gebiet unseres Erachtens bisher nicht genügend herangezogen worden ist, die sich aber z. B. bei der Behandlung der Katalyse durch normale und inverse Spinelle[20] gut bewährt hat, nämlich in der Sprache der anorganischen Chemie. Die Elek-

[21] C. WAGNER und W. SCHOTTKY, Z. physik. Chem., Abt. B **11** (1930) 163; Z. physik. Chem., Bodenstein-Festband (1931) 177; Z. physik. Chem., Abt. B **22** (1933) 181.

[22] G.-M. SCHWAB und G. DRIKOS, Z. physik. Chem., Abt. A **185** (1940) 405.

[23] B. NEUMANN, C. KRÖGER und R. IWANOWSKI, Z. Elektrochem. **37** (1931) 121.

[24] C. J. ENGELDER und M. BLUMER, J. physik. Chem. **36** (1932) 1353; C. J. ENGELDER und E. L. MILLER, J. physik. Chem. **36** (1932) 1345.

[25] G. RIENÄCKER und R. BURMANN, Z. anorg. Chem. **258** (1949) 280; G. RIENÄCKER und A. BIRKENSTÄDT, Z. anorg. Chem. **262** (1950) 81.

[26] J. ECKELL, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **39** (1933) 807.

[27] D. A. DOWDEN, J. chem. Soc. [London] (1950) 242.

[28] M. BOUDART, J. Amer. chem. Soc. **74** (1952) 531.

tronendefektstellen im NiO kann man ja auch verstehen als Ni^{3+}-Ionen und die quasifreien Elektronen im ZnO als neutrale Zn-Atome oder allenfalls Zn^{+}-Ionen. Die Kohlenoxydkatalyse an Nickeloxyd ist dann wie folgt zu formulieren:

$$Ni_2O_3 + CO = 2\,NiO + CO_2$$

(geschwindigkeitsbestimmende irreversible Chemosorption von Kohlenoxyd und Desorption von Kohlendioxyd unter Zerstörung der Fehlstelle),

$$2\,NiO + \tfrac{1}{2}\,O_2 = Ni_2O_3$$

(unmeßbar rasche Reoxydation des Katalysators unter Wiederherstellung der Fehlstelle).

Die Kohlenoxydkatalyse am Zinkoxyd wäre zu formulieren:

$$Zn + \tfrac{1}{2}\,O_2 = ZnO$$

(Chemosorption von Sauerstoff unter Zerstörung der Fehlstelle),

$$ZnO + CO = Zn + CO_2$$

(meßbar langsame chemische Reaktion des Chemosorpts mit Kohlenoxyd unter Wiederherstellung der Fehlstelle).

Am Defektleiter, in welchem die Fehlstelle, das aktive Zentrum, die oxydierte Form ist, ist die Reaktion mit dem Elektronendonator, dem Reduktionsmittel CO, der primäre und geschwindigkeitsbestimmende Schritt, am Überschußleiter, wo die aktive Form die reduzierte Form ist, geht eine Reaktion mit dem Akzeptor und Oxydationsmittel O_2 voraus. Der langsamere Prozeß ist in beiden Fällen die Reaktion des CO; die rasche Reaktion des Sauerstoffs ist am Nickeloxyd nachgeschaltet, weil die reduzierte Form der aktiven Stelle erst durch das CO geschaffen wird, am Zinkoxyd ist sie vorgelagert, weil die Fehlstelle schon selbst die reduzierte Form ist.

Diese Ausdrucksweise erklärt auch den geschilderten Effekt der Aktivierung oder Stimulierung des Zinkoxyds durch vorheriges Behandeln mit Kohlenoxyd: Der Katalysator wird eben anreduziert und damit die Zahl der Zinkatome bzw. quasifreien Elektronen bzw. aktiven Zentren erhöht; im Reaktionsgemisch stellt sich dann in Anwesenheit von Sauerstoff wieder das normale Fehlordnungsgleichgewicht her. Nun sollte man am Nickeloxyd den gleichen Effekt bei Behandlung mit Sauerstoff erwarten. Jedoch wurde der Katalysator ja schon in Luft gesintert, so daß eine Einwirkung von Sauerstoff

keine nennenswerte Änderung der Fehlordnung mehr bewirken kann. Jedoch wird durch Kohlenoxyd der Sauerstoffüberschuß im *NiO* (die Ni^{3+}-Konzentration) herabgesetzt, und die anfängliche Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit (siehe S. 47) mag ihre Ursache hierin finden.

Schon anfangs trat die Frage auf, ob wir wirklich die Elektronenfehlordnung oder nicht vielmehr den Sauerstoffüberschuß als den für die Katalyse wirksamen Faktor betrachten müssen. Die Wagner-Schottkysche Fehlordnungstheorie[21] zeigt aber, daß durch anderswertige Zusätze, wie wir sie hier verwandten, nur die Kationen- und Elektronenfehlordnung verändert wird. Wenn also allein der Sauerstoffüberschuß wirksam wäre, müßten diese Zusätze ohne Einfluß auf die Aktivierungsenergie katalytischer Reaktionen sein.

Tabelle 5. Vergleich der katalytischen Eigenschaften verschiedener Oxyde hinsichtlich der *CO*-Oxydation.

Temperatur beginnender Reaktion*	Katalysator	Autor	Halbleitertyp
50—100° C	MnO_2	Schw.[22], Neu.[23]	?
	Co_2O_3	Neu.	?
	$NiO_{1,2}$	Neu.	*p*
100—150° C	*NiO*	Neu., Eng.[24]	*p*
	Cu_2O	Gar.[29]	*p*
	CuO	Eng., Schw., Ri.[25]	*i*
150—200° C	Fe_2O_3	Ri., Eck.[26]	*n*
	ZnO	Eng.	*n*
	TiO_2	Eng.	*n*
200—250° C	ZrO_2	Eng.	?
	CeO_2	Eng., Ri.	*n*
	Cr_2O_3	Ri.	*i* (*p*)
	V_2O_5	Eng.	*n*
250—300° C	*BeO*	Eng.	?
	ThO_2	Ri.	*n*
über 300° C	WO_3	Eng.	*n*
	Al_2O_3	Ri.	*n*

* Natürlich wird diese stark von der Vorbehandlung des Katalysators beeinflußt, wie ja auch ein Vergleich mit unseren hochgesinterten Proben zeigt. Jedoch scheint es berechtigt, wenigstens die Werte eines Autors unter sich zu vergleichen.

[29] W. E. Garner, F. S. Stone und P. F. Tiley, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **211** (1952) 472.

Interessant erscheint uns noch ein Vergleich der absoluten Geschwindigkeiten der Kohlenoxydoxydation an verschiedenen Oxyden, wie ihn für den Stickoxydulzerfall Hauffe, Glang und Engell[7] sowie Dell, Stone und Tiley[6] erfolgreich durchführen konnten. *NiO* fanden wir schon bei 250° mit verhältnismäßig kleiner Aktivierungsenergie (12 bis 19 kcal/mol) wirksam, während Zinkoxyd erst über 500° mit entsprechend großer Aktivierungsenergie (20 bis 32 kcal/mol) zu katalysieren beginnt. Hierin scheint eine allgemeinere Gesetzmäßigkeit zu liegen. Aus einer Reihe älterer Arbeiten haben wir in Tab. 5 Daten über die katalytische Wirksamkeit verschiedener Oxyde für die Kohlenoxydoxydation zusammengestellt. Als erstes Maß der Wirksamkeit mag dabei die Temperatur dienen, bei der die Reaktion einsetzt.

Der Vergleich mit den Halbleitereigenschaften zeigt, daß bis auf die Ausnahme beim Cr_2O_3 (dessen Fehlordnung nicht durch den Sauerstoffdruck verändert wird und das auch bei der Stickoxydulspaltung herausfällt) Defektleiter stets bessere Katalysatoren sind als Überschußleiter. Der Transport eines Elektrons vom Kohlenoxyd zum oxydierten Defektleiter ist offenbar leichter möglich als der umgekehrte Transport aus dem reduzierten Überschußleiter zum Sauerstoff[30].

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München.

[30] Parravano [J. Amer. chem. Soc. 75 (1953) 1452] hat experimentelle Ergebnisse gefunden, die den unsrigen gerade entgegengesetzt sind: Erhöhung der Aktivierungsenergie der Kohlenoxydoxydation an *NiO* durch Ag_2O und Li_2O, Herabsetzung durch Cr_2O_3, Ce_2O_3, WO_3 und $NiCl_2$. Der Grund für diese Abweichung ist uns unverständlich, wenn er nicht in der Ermittlung der Aktivierungsenergie aus Druckabnahmen bei gleitender Temperatur liegt oder daran, daß nicht bis zur Erreichung reproduzierbarer Endwerte der Geschwindigkeitskonstanten gewartet wurde. Noch unverständlicher aber ist uns, wie der Autor sein Ergebnis durch eine geschwindigkeitsbestimmende Wechselwirkung des Kohlenoxyds als Elektronendonator mit der Oberfläche zu deuten glaubt, obgleich diese Annahme, wie oben gezeigt, gerade unser Ergebnis erwarten läßt, das dem von Parravano gerade entgegengesetzt ist.

Über die Fluoreszenz von adsorbierten Farbstoffen, insbesondere von Acridinorange an Aluminiumoxyd.

Von

Fritz Bandow.

(Eingegangen am 28. 11. 53.)

Die Farbe der Fluoreszenz von Acridinorange an Aluminiumoxyd hängt stark vom Wassergehalt der Präparate ab. Ein Umschlag der roten Emission der Assoziate, die durch Wassergegenwart begünstigt wird, in die grüne Emission der einfachen Moleküle bzw. Ionen wird durch Trocknung, durch Erwärmung und am leichtesten durch Zugabe von nicht-eluierenden organischen Flüssigkeiten (Benzol) erreicht, die energetische Koppelung wird vermindert. — Mehrere andere Farbstoffe zeigen ein analoges Verhalten.

In früheren Arbeiten habe ich die Einwirkung von Flüssigkeiten auf die Fluoreszenz von adsorbierten Farbstoffen untersucht[1, 2, 3, 4]. Am meisten habe ich damals mit Porphyrin an Aluminiumoxyd gearbeitet. Befeuchtung mit Benzol und anderen organischen Flüssigkeiten gibt bei ausreichender Farbstoffkonzentration eine starke Erhöhung der Fluoreszenzintensität mit Veränderungen im Emissionsspektrum. Für die im Mai 1952 begonnene Weiterführung dieser Untersuchungen ist, da mir Spektralapparate und Photometer nicht mehr zur Verfügung stehen, Acridinorange besonders geeignet, denn die Änderungen, die bei diesem Farbstoff auftreten, sind so groß, daß sie schon ohne spektrale Zerlegung mit Nutzen untersucht werden können. Acridinorange hat Indikatoreigenschaften und zeigt außerdem einen starken „Konzentrationseffekt", die Emission rückt aus dem grünen in den roten Bereich, wenn die Konzentration erhöht wird, die Quantenausbeute der Erregung der Fluoreszenz bleibt hoch. Dieser sehr starke und eigentümliche Konzentrationseffekt ist von Strugger und seinen Mitarbeitern für biologische Aufgaben ver-

[1] F. Bandow, Z. physik. Chem., Abt. B **39** (1938) 165, 175—178.
[2] F. Bandow, Z. physik. Chem., Abt. B **42** (1939) 67.
[3] F. Bandow, Lumineszenz, Stuttgart 1950, besonders V. 2.—5. Kap.
[4] F. Bandow, Angew. Chem. **62** (1950) 534.

wendet worden[5, 6], und er ist in Absorption und Emission von SCHEIBE und ZANKER sehr eingehend ausgemessen und physikalisch-chemisch ausgewertet worden[7, 8, 9, 10]. Zur Deutung des Konzentrationseffektes wird eine mit wachsender Konzentration zunehmende Bildung von Dimeren und von höheren Assoziaten angenommen.

Konzentrierte Acridinorange-Aluminiumoxyd-Präparate — z. B. 1 mg Farbstoff/1 g Adsorber — sind in ihrer Emissionsfarbe stark von dem Wassergehalt abhängig. Wechselnder Feuchtigkeitsgehalt der Luft kann bei offener Lagerung erhebliche Unterschiede ergeben, vergleichbar mit den Farbänderungen von Cobaltchlorid. Bei reichlicher Befeuchtung mit Wasser tritt die schöne „kupferrote" Emission auf, bei Trocknung über P_2O_5 rückt der Schwerpunkt der Emission nach größeren Wellenzahlen, die Emission wird grüngelb oder gelb. Erwärmung wirkt rascher in der gleichen Richtung. Wenn man von „lufttrockenen" (oder „luftfeuchten") Adsorbaten ausgeht, überwiegt dabei der Einfluß der Wasserabgabe. Aber auch Lösungen und dicht eingeschlossene Adsorbate zeigen einen deutlichen Temperaturgang in dieser Richtung — ganz in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von ZANKER beim Vergleich von normaler und tiefer Temperatur[8, 9].

Ein sehr starker Farbumschlag der Fluoreszenz von rot oder rotgelb nach gelbgrün wird durch Befeuchtung mit Benzol und anderen organischen Flüssigkeiten erreicht, ohne daß dabei Elution eine Rolle spielt. Das wurde vielfach durch Auftropfen der Flüssigkeit, durch Verrühren oder Schütteln der angefärbten Pulver mit der Flüssigkeit und durch Säulenversuche in der geläufigen Anwendungs-

[5] S. STRUGGER, Fluoreszenzmikroskopie und Mikrobiologie, Hannover 1949. Hier sind u. a. auch die wichtigen Arbeiten von H. KÖLBEL behandelt.

[6] Zwei Beispiele aus dem neuesten Schrifttum: H. O. SCHWANTES, Protoplasma **41** (1952) 382 und H. ZIEGENSPECK, ebenda, S. 428.

[7] G. SCHEIBE, Z. Elektrochem. **56** (1952) 723; G. SCHEIBE, S.-B. Bayr. Akad. Wiss. 4. Juli 1952; G. SCHEIBE und V. ZANKER, Z. Physik **133** (1952) 244.

[8] V. ZANKER, Z. physik. Chem., Abt. A **199** (1952) 225.

[9] V. ZANKER, Z. physik. Chem., Abt. A **200** (1952) 250.

[10] Weitere Angaben und Zitate über die Lumineszenzeigenschaften von Acridinorange und anderen Farbstoffen im gelösten und adsorbierten Zustand und über sonstige in diesen Zusammenhang gehörige Fragen finden sich in den einschlägigen Monographien. Ich nenne als Beispiele: P. PRINGSHEIM, Fluorescence and Phosphorescence, New York 1949, und TH. FÖRSTER, Fluoreszenz organischer Verbindungen, Göttingen 1951.

weise der Chromatographie geprüft, auch durch kapillares Aufsteigen der Flüssigkeit in den mit Aluminiumoxyd gefüllten Glaskapillaren der Firma Woelm. Durch Intensitäts- und Farbvergleich mit dem unbehandelten Adsorbat und Wägung ließ sich wieder — wie in den früheren Arbeiten[2, 3] — nachweisen, daß der „Benzoleffekt", wie ich kurz sagen möchte, oft nur geringe Flüssigkeitsmengen benötigt, Größenordnung einige Gewichtsprozent. Das Pulver läßt sich bei so geringem Gehalt an organischer Flüssigkeit locker hin- und herschütteln, eine erhebliche Änderung seiner Absorptions- und Reflexionseigenschaften, die bei stärkerer Befeuchtung sehr deutlich ist, fehlt. Der Fluoreszenzeffekt beruht also nicht hauptsächlich auf einer (für die vorliegenden Betrachtungen uninteressanten) Änderung in der Streuung des erregenden oder der Wiederabsorption des erregten Lichtes. Die Änderung des Zustandes des Farbstoffes, die ohne Ablösung erreicht wird, ist in Fluoreszenz empfindlicher nachweisbar als in Absorption. — Bei der Zugabe von Benzol zu nassen Präparaten (s. u.!) und zu Proben mit besonders hoher Farbstoffkonzentration reicht einfache Befeuchtung mit Benzol nicht aus, um den Farbumschlag zu bewirken. — Die Körperfarbe der gelben oder rotgelben Präparate wird durch reichliche Befeuchtung — auch mit Wasser — satter. Die genauere Untersuchung dieser Änderung und ihrer Abhängigkeit vom Stoff, vom Brechungsexponenten usw. erfordert Hilfsmittel, die mir nicht zur Verfügung stehen.

Wenn für eine grobe und vereinfachende Übersicht nur die Fluoreszenzfarben „grün" und „rot" unterschieden werden, ergibt sich für Acridinorange-Aluminiumoxyd folgendes Bild:

1. Mit wachsender Farbstoffkonzentration Übergang von grün zu rot — wie bei den wäßrigen Lösungen.
2. Bei ausreichender, nicht extrem hoher, gleichbleibender Farbstoffkonzentration wird die rote Fluoreszenz durch aus der Luft aufgenommenes Wasser (Umsatz einige Gewichtsprozent bei Variation der Bedingungen) und noch mehr durch überschüssig zugegebenes Wasser begünstigt.
3. Umgekehrt wird die grüne Fluoreszenz durch Erwärmen, durch Trocknen und ganz besonders durch Zugabe von organischen Flüssigkeiten begünstigt; dabei wird eine besonders hohe Fluoreszenzintensität erreicht. Eine Änderung der Farbstoffkonzentration in bezug auf das Gewicht des Adsorbers tritt dabei nicht ein.

In der früher gegebenen, an PRINGSHEIM anknüpfenden Deutung wird angenommen, daß Mitadsorption von Molekülen der Zusatzflüssigkeit die Farbstoffgruppen auflockert[11]; sie unterbricht die energetische Koppelung zwischen benachbarten Farbstoffmolekülen. Außerdem ist nach den neuen Versuchen in Betracht zu ziehen, daß die zugegebene Flüssigkeit Wasser aus der Adsorberoberfläche aufnimmt und dessen Wirkung auf den Farbstoff ausschaltet.

Der „Benzoleffekt" an Aluminiumoxyd ist allgemeiner zu beobachten, sowohl was die Flüssigkeiten, als auch was die Farbstoffe anlangt. Allerdings tritt zum Teil eine Elution auf, welche die Beurteilung erschweren kann. In meinen neuen Versuchen habe ich an Acridinorange- (und Hämatoporphyrin-)-Aluminiumoxyd starke Wirkungen erhalten mit Benzol, Methanol, Äthanol, Äther, Aceton, Glycerin, Paraffinöl, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform.

Auch Cyclooctatetraen (Geschenk von Herrn Direktor Professor Dr. W. REPPE, Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen) wirkt deutlich in der gleichen Richtung. Es ergibt aber vor allem eine starke Schwächung des erregenden Lichtes infolge der im Blau einsetzenden, nach kurzwellig stark ansteigenden Absorption [12, 13]. Von dieser Filterwirkung kann man sich qualitativ natürlich leicht überzeugen: Zwischenschaltung eines Troges mit dünner Schichtdicke von C_8H_8 oder Befeuchtung eines anorganischen Leuchtstoffes ergeben eine starke Schwächung der Lumineszenz. Die Filterwirkung ist bei Erregung mit *Hg*-4350 geringer als bei der (von mir meistens benutzten) Erregung mit *Hg*-3650. Cyclooctatraen übt auch eine echte Löschwirkung aus, deren genaue (gewiß nicht einfache!) Erfassung wegen der Eigenart dieses Stoffes von großem Interesse wäre, z. B. wegen des Vergleichs mit anderen Kohlenwasserstoffen[14].

Die Gegenwart von geringen Mengen Wasser beeinflußt die Löslichkeit und Eluierbarkeit von Acridinorange und die Adsorptionsaktivität des Adsorbers[15]. In Wasser ist der Farbstoff gut löslich, aber

[11] Wie weit ein Sauerstoffeffekt im Sinne von KAUTSKY beteiligt ist, bleibt noch offen. Als Beispiel für die Mitwirkung von schwer voraussehbaren Nebenvorgängen bei den so empfindlichen Lumineszenzerscheinungen verweise ich auf die Arbeit von J. FRANCK und P. PRINGSHEIM, J. chem. Physics **11** (1943) 21.

[12] W. REPPE, Neue Entwicklungen auf dem Gebiet des Acetylens und Kohlenoxyds, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1949, S. 68—89 (S. 73).

[13] Über die Wirkung von Cyclooctatraen bei photochemischen Prozessen: G. O. SCHENCK, Naturwissenschaften **38** (1951) 355; **40** (1953) 210; eine Störung durch die Absorption trat bei diesen Versuchen nicht auf.

[14] J. EISENBRAND, Z. Elektrochem. **55** (1951) 380.

[15] G. HESSE, I. DANIEL und G. WOHLLEBEN, Angew. Chem. **64** (1952) 103 mit vielen wichtigen Angaben und Zitaten betr. Adsorption.

aus Wasser an allen von mir untersuchten Aluminiumoxydsorten auch adsorbierbar. In trockenem Benzol ist Acridinorange praktisch unlöslich, in feuchtem Benzol dagegen in erheblichem Ausmaße löslich, wie sich aus Farbe und Fluoreszenz ergibt. Aus wäßriger Lösung läßt sich der Farbstoff in Benzol überführen, und es ist eine merkliche Elution zu beobachten, wenn reichlich mit Wasser befeuchtete Adsorbate mit Benzol behandelt werden. Die Anwendung von wasserhaltigen organischen Flüssigkeiten ergibt jedenfalls Nebenerscheinungen. Zum Beispiel ist sowohl in der Körperfarbe und Fluoreszenz von Acridinorange-Aluminiumoxyd als auch in der Farbe von Aluminiumoxyd, das mit $CoCl_2$ beladen wurde, eine Abtrennung des Wasseranteils von Glycerin mit 12% Wassergehalt deutlich erkennbar. Durch Kontrollversuche habe ich mich davon überzeugt, daß es sich bei der Wirkung von wasserhaltigem Benzol nicht um Verunreinigungen des Farbstoffes handelt (der durch Chromatographie an Al_2O_3 gereinigt werden kann[8, 9]). — Die starke Wirkung von geringen Zusätzen organischer wasserfreier Flüssigkeiten auf geeignete Adsorbate ist jedenfalls unabhängig von der speziellen Deutung sehr bemerkenswert, und sie ist in der Fluoreszenz viel auffälliger als in der Körperfarbe der Präparate.

Mit folgenden Farbstoffen erhielt ich an Aluminiumoxyd einen starken Benzoleffekt, im allgemeinen als Fluoreszenzsteigerung ohne starken Farbumschlag: Acridinorange, Hämatoporphyrin (Geschenk der Nordmarkwerke, Uetersen/Holstein), Chininsulfat (Geschenk der Firma C. F. Boehringer & Söhne, Mannheim-Waldhof), Thioflavin, Trypaflavin, Rose bengale, Luminol, Pyronin. Aus früheren Arbeiten sind 2,7-Dimethyl-3-dimethylamino-6-aminoacridin[2] und Chlorophyll[16] hinzuzufügen. Fluorescein gibt Adsorbate mit hoher Quantenausbeute und bei hoher Konzentration auch deutliche Selbstauslöschung; der Benzoleffekt ist nicht stark.

Über meine Versuche mit Acridinorange an anderen Adsorbern anorganischer und organischer Natur will ich noch nicht berichten. Die Ergebnisse sind sehr mannigfaltig und noch nicht ausreichend zu einer klaren Übersicht. Die Ergebnisse an Aluminiumoxyd geben dabei die Leitlinien. Nur soviel sei gesagt, daß sich $Al(OH)_3$ im Grundsätzlichen gleichartig verhält wie Al_2O_3, und daß das stark adsorbierende Präparat „Floridin XS“[15] keinen starken Benzoleffekt und überhaupt verhältnismäßig schwache Fluoreszenzerscheinungen zeigt. Im Gesamtdurchschnitt der bisherigen Versuche ist der Farbumschlag von adsorbiertem Acridinorange mit 88%igem Glycerin häufiger

[16] A. Seybold und K. Egle, Botanisches Arch. 41 (1940) 593.

erreichbar als mit reinem Benzol, aber auch häufiger mit erheblicher Elution verbunden. Benzol und die anderen leichtflüchtigen Verbindungen eignen sich für Untersuchungen dieser Art insofern besser als Glycerin, als sie eine raschere Variation ermöglichen.

Aluminiumoxyd wurde von der Firma Merck, Darmstadt („standardisiert nach BROCKMANN") und — in drei verschiedenen Bearbeitungen[15] — von der Firma Woelm, Eschwege, bezogen. Grundsätzliche, qualitative Unterschiede im Benzoleffekt bestehen nicht. — Zur Auswahl der Erregungs- und Emissionsbereiche dienten Filtergläser des Jenaer Glaswerkes Schott & Gen.

Mannheim, Max-Joseph-Straße 7.

Ermittlung der elektronischen Wechselwirkung zwischen adsorbierten Fremdmolekeln und der Oberfläche dünner Nickelschichten bei niedrigen Temperaturen durch elektrische Widerstandsmessungen.*

Von

R. Suhrmann und K. Schulz.

Mit 21 Abbildungen im Text.

(Eingegangen am 7. 12. 53.)

Im Hochvakuum werden durchsichtige Nickelschichten auf Glas aufgedampft und bei 90° und 293° K ihr Widerstandsverhalten untersucht, wenn Argon-, Sauerstoff-, Wasserstoff-, Kohlenoxyd-, Distickstoffmonoxyd-, Wasser-, Benzol-, Triphenylmethan- und Naphthalinmolekeln auf die Oberfläche der Schichten bei Drucken $< 10^{-1}$ Torr einwirken. Bei Argon, Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenoxyd wird gleichzeitig die Menge des adsorbierten Gases gemessen.

Ist Θ die Anzahl der maximal irreversibel adsorbierten Gasmolekeln pro Oberflächen-Ni-Atom und ΔR die maximale Widerstandsänderung in Promille des Anfangswertes, so werden folgende Ergebnisse erhalten:

Ar	90,3° K	$\Theta = 0{,}06$	$\Delta R = 0$
	293,3° K	—	$\Delta R = 0$
O_2	90,5° K	$\Theta = 1{,}13$	$\Delta R = +55{,}7$
	294,9° K	$\Theta = 3{,}43$	$\Delta R = +99{,}3$
H_2	90,6° K	$\Theta = 0{,}34$	$\Delta R = -9{,}9$
	293,4° K	$\Theta = 1{,}53$	$\Delta R = -34{,}5$
CO	90,4° K	$\Theta = 0{,}89$	$\Delta R = +8{,}3$
	294,1° K	$\Theta = 0{,}60$	$\Delta R = +36{,}4$

Bei Raumtemperatur ist die Adsorption und Widerstandsänderung bei H_2- und CO-Einwirkung teilweise reversibel, bei O_2-Einwirkung nicht.

Vorbelegung der Ni-Oberfläche mit Sauerstoff bei 90,5° und 293,5° K blockiert die Oberfläche für die Adsorption und den Widerstandseffekt von

* Berichte über den Inhalt dieser Arbeit wurden gegeben auf dem Internationalen Kongreß für reine und angewandte Chemie in Stockholm Juli 1953, sowie auf der Diskussionstagung über Reaktionen fester Stoffe mit Gasen in Bonn Oktober 1953; vgl. ferner R. Suhrmann und K. Schulz, Naturwiss. **40** (1953) 139.

Wasserstoff; ebenso Vorbelegung mit CO bei 294,5° K. Durch Vorbelegung mit CO bei 90,4° K wird die Oberfläche auch gegen Sauerstoffeinwirkung blockiert. Durch Vorbelegung mit Wasserstoff bei 90,5° K wird sie gegen CO-Einwirkung blockiert. Vorbelegung mit Ar beeinflußt die Adsorption und den Widerstandseffekt durch CO-Einwirkung nur soweit, wie Ar adsorbiert wird.

Adsorption von N_2O bei 90° K bewirkt eine Widerstandszunahme, von H_2O eine Abnahme; π-elektronenhaltige Verbindungen wie C_6H_6, $CH(C_6H_5)_3$, $C_{10}H_8$ rufen eine Abnahme hervor.

Das Widerstandsverhalten kann durch eine Wechselwirkung zwischen der Elektronenhülle der adsorbierten Molekel und dem Elektronengas der Nickelschicht gedeutet werden; die Art der Wechselwirkung durch die elektronische Struktur der Molekel.

I. Problemstellung.

Die Untersuchung der Elektronenaustrittsarbeit von Metalloberflächen vor und nach der Adsorption von Fremdmolekeln hat ergeben, daß bei der Chemosorption eine elektronische Wechselwirkung zwischen der Metalloberfläche und der adsorbierten Molekel zustandekommt[1], bei der folgende drei in Abb. 1 dargestellten Grenzfälle unterschieden werden können:

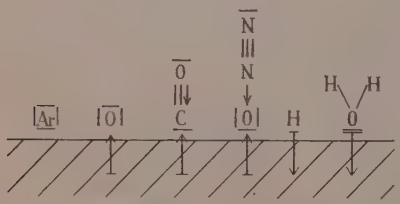


Abb. 1. Schematische Darstellung der drei Grenzfälle elektronischer Wechselwirkung zwischen Fremdmolekel und adsorbierender Metalloberfläche.

1. Die Elektronenhülle der Fremdmolekel ist in sich abgesättigt, wie z. B. bei einem Edelgasatom; sie besitzt keine Elektronenaffinität und ihre Polarisierbarkeit ist gering. Sie nimmt daher weder Elektronen auf, noch gibt sie Elektronen an die Metalloberfläche ab.

2. Die Elektronenaffinität der Metalloberfläche ist gering im Verhältnis zum Bestreben der Fremdmolekel, Elektronen aufzunehmen, das dann besonders groß ist, wenn ihre Elektronenhülle Lücken aufweist, wie z. B. das O-Atom, oder wenn die Bindung der Atome in der Molekel auf unsymmetrischer Elektronenverschiebung beruht, wie z. B. bei der N_2O- oder der CO-Molekel. In solchen Fällen werden Metallelektronen anteilig an der Elektronenhülle der Fremdmolekel.

[1] Zusammenfassende Darstellung bei R. Suhrmann, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **56** (1952) 351.

3. Die Elektronenaffinität der Metalloberfläche ist groß im Verhältnis zu derjenigen der Fremdmolekel, deren Elektronenhülle leicht verschiebbar ist wie beim H-Atom und beim Vorhandensein von π-Elektronen, oder unsymmetrisch verteilt, wenn die Molekel einsame Elektronen besitzt, wie z. B. die H_2O-Molekel. In diesen Fällen werden Elektronen der Molekel anteilig an den Elektronen der Oberfläche des Metalls.

Die bei der lichtelektrischen Untersuchung der elektronischen Wechselwirkung beobachtete Zunahme oder Abnahme der Elektronenaustrittsarbeit[2] wäre auch dann zu erwarten, wenn bei der Adsorption der Fremdmolekel lediglich eine Elektronenverschiebung im oben ausgeführten Sinne erfolgen würde. Werden die Metallelektronen jedoch im zweiten Fall anteilig an der Elektronenhülle der Molekel und die Molekelelektronen im dritten Fall anteilig am Metallelektronengas*, so sollte entweder eine Verarmung oder Anreicherung des Metallelektronengases eintreten; d. h. man kann eine meßbare Zunahme oder Abnahme des elektrischen Widerstandes erwarten, falls die adsorbierende Metallschicht genügend dünn ist, d. h. wenn ihre Dicke in der Größenordnung von 30 bis 80 Atomschichten liegt. Wir führten entsprechende Versuche durch, indem wir durchsichtige Nickelschichten von ungefähr 45 Atomdicken im Hochvakuum aufdampften und die Änderung des Widerstandes untersuchten, wenn bei 90° und 293° K Ar, O_2, H_2, CO, NO_2, H_2O, Benzol, $CH(C_6H_5)_3$ und Naphthalin adsorbiert wurden. Bei Ar, O_2, CO und H_2 wurde auch die Menge der adsorbierten Gasmolekeln gemessen.

II. Versuchsanordnung.

a) Vakuumapparatur.

Die in Abb. 2 schematisch dargestellte Hochvakuumapparatur besteht aus zwei Pumpanordnungen aus Jenaer Glas, die sich zu beiden Seiten des Untersuchungsgefäßes Z aus Duranglas befinden. Z (Abb. 3)

[2] Vgl. hierzu R. Suhrmann und W. Sachtler, Z. Naturforsch. (im Druck).

* Aus dem Parallelismus zwischen der Elektronenkonzentration verschiedener Legierungsphasen und der für den Ameisensäurezerfall an diesen Katalysatoren erforderlichen Aktivierungsenergie schlossen G. M. Schwab und Mitarbeiter [z. B. Z. Elektrochem. **53**. 274 (1949)], daß zur Bildung einer aktivierten adsorbierten Ameisensäuremolekel Elektronen aus dieser Molekel in das Metall eindringen und im Elektronengas aufgehen.

besitzt innen seitlich angeschmolzene Platinfolien K von $15 \times 3 \times 0{,}01$ mm als Kontakte für die Widerstandsmessung der Ni-Schicht, die durch elektrisches Heizen des vakuumgeschmolzenen Nickeldrahtes Ni aufgedampft wurde. SS sind Schirme aus vakuumgeschmolzenem Nickelblech. Die Zelle Z ist von einem Dewargefäß D

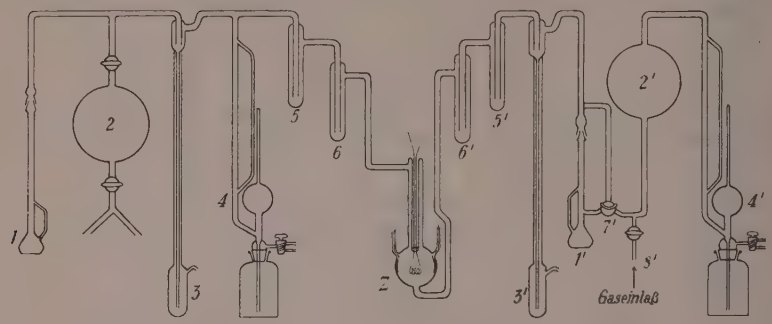


Abb. 2. Hochvakuumapparatur.

umgeben, das für Untersuchungen bei 90° K mit flüssigem Sauerstoff, bei Zimmertemperatur mit Paraffinöl gefüllt ist. Die Menge des flüssigen Sauerstoffs in D sowie in den die Kühlfallen $5,5'$, $6,6'$ umgebenden Dewargefäßen wird durch Nachfüllen konstant gehalten.

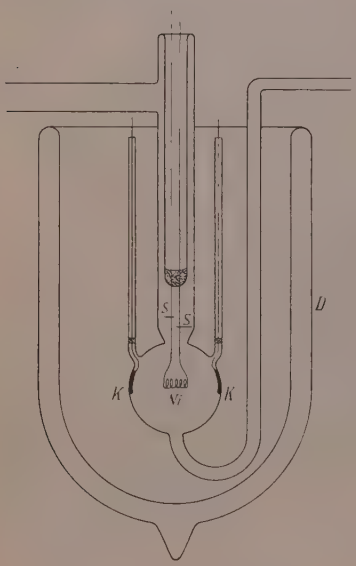


Abb. 3. Untersuchungsgefäß.

In dem durch die Quecksilberverschlüsse 3 und 3′ abgegrenzten Teil der Apparatur befinden sich weder Hähne noch Schliffe. Das Quecksilber zur Füllung der Diffusionspumpen 1 und 1′, der Verschlüsse 3 und 3′ sowie der McLeod-Manometer 4 und 4′ wurde im Hochvakuum doppelt destilliert. Der Gasvorratskolben 2′ hat 5 l Inhalt.

Bei den Adsorptionsmessungen tritt eine bestimmte Gasmenge (Druckabnahme in 2′!) bei kalter Pumpe 1′ durch 7′ in den durch 3 abgesperrten Teil der Apparatur und wirkt dort unter dem mit dem

Manometer 4 gemessenen Druck auf die in Z befindliche Nickelschicht bei konstanter Temperatur ein. Aus der Differenz zwischen dem mit 4 gemessenen und dem berechneten Druck wird die unter Druck adsorbierte Gasmenge berechnet. Außerdem kann man das in dem abgesperrten Teil der Apparatur befindliche Gas mittels der Pumpe 1′ in den Kolben 2′ zurückpumpen und aus der Druckdifferenz in 2′ vor und nach der Einwirkung des Gases auf die Nickelschicht die Menge des irreversibel adsorbierten Gases ausrechnen.

Der gesamte Hochvakuumteil wird vor dem Aufdampfen der *Ni*-Schicht bei 400° C mehrere Stunden lang ausgeheizt. Bei abgesperrten *Hg*-Verschlüssen 3 und 3′ muß sich über Nacht Klebvakuum halten.

b) Widerstandsmessung.

Zur Messung des Widerstandes der *Ni*-Schicht und des zur Temperaturkontrolle verwendeten Platinthermometers diente eine Kurbelmeßbrücke der Firma Wolf, Berlin; als Nullinstrument ein Spiegelgalvanometer von $1{,}2 \cdot 10^{-7}$ Volt pro mm Skt. (Skalenabstand 5 m). Der Schichtwiderstand kann bis auf $10^{-2}\ \Omega$ direkt, bis auf $10^{-3}\ \Omega$ durch Interpolation der Galvanometerausschläge gemessen werden. Das Widerstandsthermometer von 200 Ω bei Raumtemperatur ist unter Verwendung einer Dreipunktschaltung neben der Versuchszelle angebracht und erlaubt eine Temperaturdifferenz von 0,01° direkt, von 0,001° durch Interpolation festzustellen.

Die Zuführungsdrähte zur Meßbrücke bestehen aus 2,5 mm starkem abgeschirmtem Kupferdraht. Die Ströme zur Leitfähigkeits- und Temperaturmessung betrugen 10^{-4} bzw. 10^{-3} A, so daß ein merkliches Auftreten von Stromwärme vermieden war.

c) Reindarstellung der adsorbierten Fremdsubstanzen.

Bei Argon hat es sich als notwendig erwiesen, auch geringste Spuren von Verunreinigungen, insbesondere O_2 zu entfernen. Zu diesem Zweck wurde das als spektralrein gelieferte Gas an einer Hochvakuumapparatur in ein Glasgefäß umgefüllt, dessen Wände mit fein verteiltem, vorher im Hochvakuum gereinigtem Kalium bedeckt waren. Nachdem die Entladung eines kräftigen Induktoriums hindurchgegangen war, wurde das Gas in 5 cm³ große ausgeheizte Glaszertrümmerungsampullen bei 1 bis 20 Torr abgefüllt und diese abgeschmolzen.

Sauerstoff und Wasserstoff diffundierten durch ein elektrisch geheiztes Silber- bzw. Palladiumröhrchen in den Kolben 2′ (Abb. 2, in der die Röhrchen nicht eingezeichnet sind) ein. Die Röhrchen befanden sich in der Atmosphäre des betreffenden Gases[3].

Zur Gewinnung reinen Kohlenoxyds wurde umkristallisiertes und getrocknetes Calciumoxalat im Hochvakuum durch vorsichtiges Erhitzen in einem Glasröhrchen zersetzt: $Ca(COO)_2 = CaCO_3 + CO$. Hinter das CO-Entwicklungsröhrchen ist eine mit flüssigem Sauerstoff gekühlte Falle geschaltet. Das entwickelte Gas gelangte direkt in den Kolben 2′.

Distickstoffmonoxyd wurde durch Zersetzen von umkristallisiertem und getrocknetem Ammoniumnitrat durch vorsichtiges Erhitzen im Vakuum hergestellt: $NH_4NO_3 = N_2O + 2\,H_2O$. Nach der üblichen chemischen Reinigung kondensierte es sich in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle, die mit einer Anzahl Abschmelzampullen in Verbindung stand. Nach dem Abschmelzen der Entwicklungs- und Reinigungsapparatur wurde Hochvakuum hergestellt und die aus Kühlfalle und Abschmelzampullen bestehende Restapparatur von der Pumpanlage abgeschmolzen. Nachdem die flüssige Luft durch ein Kältebad von — 90° C (Schmelztemperatur des N_2O) ersetzt war, verteilte sich das Gas auf die einzelnen Ampullen, die nun abgeschmolzen wurden[4].

Wasser wurde durch mehrfaches Destillieren und Ausfrieren im Vakuum von gelösten Verunreinigungen, insbesondere Gasen befreit. Benzol, Triphenylmethan und Naphthalin durch öfteres Umkristallisieren und Destillieren bzw. Sublimieren im Vakuum gereinigt[5].

d) Herstellung der Nickelschichten.

Zur Herstellung der durchsichtigen Ni-Schichten verwendeten wir vakuumgeschmolzenen Draht der Firma Heraeus, Hanau, von 0,3 mm Dicke und 33 cm Länge, der zu einer Wendel von 10 mm Durchmesser

[3] Vgl. R. Suhrmann und W. Kundt, Z. Physik **121** (1943) 118, sowie Zitat 2).

[4] Das Verfahren wurde im Institut von W. Sachtler ausgearbeitet und zur Reindarstellung des in der unter 2) zitierten und in der vorliegenden Arbeit benötigten N_2O verwendet.

[5] B. Zöfelt, Dissertation, Braunschweig 1952; E. Stosius, Dissertation, Braunschweig 1954.

aufgewickelt war. Er enthielt folgende Verunreinigungen[6]: *Co* 0,8%, *Al* 0,5%, *Si* 0,3%, *Fe* 0,05%, *Cu* 0,02%, *Mn* 0,004%, *Cr* 0,001%.

Da dünne aufgedampfte Metallschichten besonders homogen sind, wenn sie bei tiefen Temperaturen kondensiert werden[7], kühlten wir die Zelle während des Aufdampfens mit flüssigem Sauerstoff, erwärmten sie dann langsam auf Zimmertemperatur und formierten sie anschließend 1 Stunde lang bei 110° C. Die bei 90° K ungeordnet kondensierte Metallschicht geht beim Erwärmen in den geordneten Zustand über, wobei ihr elektrischer Widerstand abnimmt[8]. Bei der Formierung nimmt der Widerstand wegen des zunehmenden Ordnungszustandes weiterhin ab. Aus Tab. 1 ist das Widerstandsverhalten einiger *Ni*-Schichten zu ersehen. Sie wurden in Zeiten von 4 bis 9 Min. kondensiert. Die verwendete Stromstärke lag zwischen 3,0 und 3,2 Amp.

Tabelle 1.
Widerstand und Bedeckungsdichte durchsichtiger *Ni*-Schichten.

Widerstand in Ω					mg *Ni* pro Gesamtoberfläche	Bedeckungsdichte in 10^{15} *Ni*-Atomen pro cm²
Nach der Kondensation	Vor der Formierung	Nach der Formierung				
90° K	293° K	90° K	293° K	$1/R_{293} \cdot dR/dT$		
95,6	72,2	26,15	36,80	0,0014	1,28	92
95,3	78,0	26,33	38,10	0,0015	1,22	88
95,0	76,3	44,6	58,3	0,0012	1,18	85
97,4	67,9	29,85	43,1	0,0015	1,28	92
97,5	69,1	30,50	43,2	0,0014	1,22	88
94,8	61,1	26,20	36,10	0,0014	1,28	92

Wie man sieht, streuen die Widerstandswerte nach dem Erwärmen auf Zimmertemperatur und erst recht nach der Formierung bei 110° C

[6] Für die Durchführung der Analyse, die durch Vermittlung von Dr. W. Sachtler im Shell-Hauptlaboratorium Amsterdam ausgeführt wurde, danken wir vielmals.

[7] Werden z. B. dünne Cadmiumschichten aufgedampft, so bestehen sie, wenn sie bei Raumtemperatur kondensiert wurden, aus einzelnen unter dem Mikroskop sichtbaren Kristallhäufchen und erscheinen matt grau. Erfolgt die Kondensation jedoch bei 90° K, so entstehen homogene Spiegel von sehr gutem Reflexionsvermögen nach dem Erwärmen auf Rauntemperatur [vgl. R. Suhrmann und G. Barth, Z. Physik **103** (1936) 133, insbesondere S. 148 und 149].

[8] R. Suhrmann und G. Barth, Physik. Z. **35** (1934) 971.

stärker als unmittelbar nach der Kondensation. Dies ist durch geringe Ungleichmäßigkeiten der die Innenwand der Kugel bedeckenden Metallschicht zu erklären, die unvermeidbar sind, da die verdampfende *Ni*-Wendel nicht punktförmig ist und die Zelle zwischen jedem Aufdampfversuch auseinandergeschnitten und nach dem Herauslösen der Schicht wieder zusammengeschmolzen wurde. Trotzdem lassen sich auf die geschilderte Weise Schichten von gleichen Eigenschaften herstellen, wie die Gleichmäßigkeit des Widerstands-Temperaturkoeffizienten in Tab. 1 erkennen läßt[9]; er liegt nur verhältnismäßig wenig unter dem für kompaktes kristallines reines Nickel in diesem Temperaturgebiet gemessenen Wert von 0,0043 $Grad^{-1}$.

Die in der vorletzten Kolonne von Tab. 1 angegebene Nickelmenge der gesamten Schicht wurde durch Herauslösen mit Salpetersäure und Ausfällen mit Dimethylglyoxim gravimetrisch bestimmt; die erhaltene Nickelverbindung ist um den Faktor 4,9 schwerer als das darin enthaltene Nickel. Auch die aus ihr mittels der Gesamtfläche von 143 cm^2 berechnete, aus der letzten Kolonne zu entnehmende durchschnittliche Belegungsdichte mit Nickelatomen schwankt bei den einzelnen Versuchen nur um wenige Prozent.

Die Zahl der übereinander befindlichen Atomschichten kann man auf Grund folgender Überlegungen abschätzen. Nach Beeck u. a.[10] kristallisieren bei tiefer Temperatur im Hochvakuum kondensierte und auf Zimmertemperatur erwärmte Nickelschichten in verschiedenartig orientierten Kristalliten. Auf diese Weise erhaltene Metallspiegel zeigen nach dem Erwärmen auf Zimmertemperatur und besonders nach Formierung im Hochvakuum bei erhöhter Temperatur, dasselbe optische Verhalten wie kristallines kompaktes Material[8], [9]. Da auch der Widerstands-Temperaturkoeffizient selbst der durchsichtigen Nickelschichten in Tab. 1 von dem des kompakten Materials nur verhältnismäßig wenig abweicht, erscheint es berechtigt, für die Abschätzung der Schichtdicke das Atomvolumen des kristallinen Nickels von $1{,}094 \cdot 10^{-23}$ cm^3 einzusetzen. Bei $90 \cdot 10^{15}$ Atomen pro cm^2 Glasoberfläche (Tab. 1) ergibt sich hiermit eine Schichtdicke von 98 Å oder 45 Atomschichten.

[9] Bezüglich des Widerstands-Temperaturkoeffizienten von bei tiefen Temperaturen kondensierten Metallschichten vgl. R. Suhrmann und G. Barth, Z. Physik, l. c.

[10] O. Beeck, A. E. Smith und A. Wheeler, Proc. Roy. Soc. (London). Ser. A 177 (1941) 62.

Die Zahl der Oberflächen-Nickelatome kann man abschätzen, indem man annimmt, daß in der Oberfläche die Netzebenen 011, 001 und 111 etwa gleich häufig vertreten sind. Hieraus ergibt sich ein durchschnittlicher Flächenbedarf von $6{,}7 \cdot 10^{-16}$ cm² pro *Ni*-Atom. Die Zahl der Oberflächen-*Ni*-Atome pro cm² beträgt hiernach $1{,}49 \cdot 10^{15}$. Die im folgenden angegebene Besetzungsdichte Θ in Molekeln pro Oberflächen-*Ni*-Atom ist hiermit und aus der Zahl adsorbierter Molekeln pro cm² gemessener Makro-Oberfläche berechnet. Θ ist naturgemäß ein oberer Grenzwert, da die *Ni*-Schichten nicht ideal glatt sind. Die angegebenen Θ-Werte dürften jedoch den wirklichen Verhältnissen nahe kommen[11].

e) Durchführung der Versuche.

Zunächst wurde das Volumen der Apparatur mit Hilfe bekannter Argonmengen ermittelt.

Bei den Versuchen, die mit einer Bestimmung der Menge des an der *Ni*-Schicht adsorbierten Gases (*Ar*, O_2, H_2, *CO*) verbunden waren, wurde die gesamte Apparatur nach dem Ausheizen zunächst mit dem zu adsorbierenden Gas mehrere Male ausgespült, da die Glasoberfläche der Hochvakuumapparatur eine, wenn auch geringe Menge Gas adsorbiert. Danach wurde die Zelle allein nochmals ausgeheizt, dann eingekühlt und die *Ni*-Schicht bei laufender Pumpe aufgedampft, bis sie den nach den Vorversuchen erforderlichen Widerstandswert besaß (vgl. Tab. 1).

Nach der Formierung der Schicht bei 110° C und dem Überschieben des Temperaturbades wurde der Schichtwiderstand in Abhängigkeit von der Zeit verfolgt und die *Hg*-Verschlüsse 3 und 3′ sowie der Hahn 7′ geschlossen. Das Versuchsgas wird nun mit dem erforderlichen Druck in den Kolben 2′ eingelassen und der Druck am Manometer 4′ abgelesen. Hierauf erfolgt die Gaseinwirkung auf die Schicht, nachdem man 7′ und 3′ geöffnet hat. Während man den Widerstand laufend

[11] In einer Zusammenfassung der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit in J. Colloid Sci. 1954 (im Druck) ist für den Flächenbedarf eines Oberflächen-*Ni*-Atoms der Wert $8{,}7 \cdot 10^{-16}$ verwendet worden. Er ergibt sich, wenn man annimmt, daß die Kristallite mit der 011-Fläche in der Oberfläche der Schicht bei weitem überwiegen, was nach den Versuchen von Beeck und Mitarbeitern möglich wäre. In diesem Fall ist die Zahl der Oberflächen-*Ni*-Atome pro cm² $1{,}15 \cdot 10^{15}$ und die Θ-Werte sind daher um den Faktor 1,30 größer als die in der vorliegenden Arbeit angegebenen. — Bzgl. der Bestimmung der Zahl der Oberflächen-*Ni*-Atome vgl. auch C. Kemball, Proc. Roy. Soc. A **214** (1952) 413.

bestimmt, ermittelt man gleichzeitig den sich einstellenden Druck an den Manometern 4 und 4′ und erhält dadurch die unter Druck adsorbierte Gasmenge.

Nun schließt man 3′ und heizt die Pumpe 1′ an. Nach 2 Minuten ist 1′ in Betrieb und 3′ wird geöffnet. Ist der Druck am Manometer 4 kleiner als 10^{-6} Torr, so schließt man 3′ und mißt den Druck in 2′. Hierdurch erhält man die irreversibel an der Schicht adsorbierte Gasmenge und gleichzeitig die durch sie bewirkte Änderung des elektrischen Widerstandes.

Nach jedem Versuch wurde die Zelle aufgeschnitten, gereinigt, zusammengeschmolzen, an die Apparatur angesetzt und eine neue *Ni*-Schicht aufgedampft.

III. Versuchsergebnisse.

a) Argon als Adsorpt.

Die unter Druck (10^{-2} Torr) und nach dem Abpumpen an einer reinen *Ni*-Oberfläche adsorbierte Menge Argon ist auch bei 90,3° K

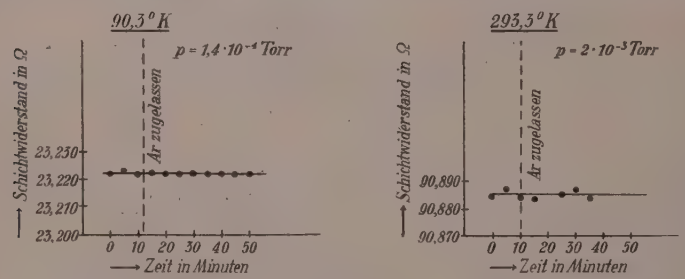


Abb. 4. Widerstandsverhalten einer Nickelschicht von $90 \cdot 10^{15}$ Atomen pro cm² bei Einwirkung von Argon.

sehr gering, sie beträgt vor dem Abpumpen $0{,}20 \cdot 10^{15}$ und danach $0{,}09 \cdot 10^{15}$ Molekeln pro cm² Makro-Oberfläche, entsprechend einem Θ-Wert von 0,13 bzw. 0,06 Molekeln *Ar* pro Oberflächen-*Ni*-Atom. Eine Änderung des Widerstandes der *Ni*-Schicht ist weder bei 90,3°, noch bei 293,3° K zu bemerken, wie Abb. 4 zeigt. Auch bei 10^{-2} Torr war eine Widerstandsänderung nicht zu beobachten.

Eine elektronische Wechselwirkung zwischen Nickel und Argon von 10^{-2} Torr ist also durch Widerstandsmessung nicht festzustellen.

Merkwürdigerweise beobachtete MIGNOLET[12] bei Argon-Einwirkung von 1 Torr eine Änderung des Kontaktpotentials einer *Ni*-Oberfläche von + 0,03 Volt und bei Xenon-Einwirkung von 10^{-3} Torr sogar von + 0,8 Volt. Er führt dieses Ergebnis auf eine durch die elektrische Doppelschicht an der Metalloberfläche in den Edelgasatomen induzierte Polarisation zurück. BRAUNBECK[13] fand eine Widerstandserniedrigung einer 2 μ dicken Platinfolie bei Einwirkung von Argon und Helium. Da der gleiche Effekt von BRAUNBECK auch bei Sauerstoffeinwirkung beobachtet wurde, dürften störende Nebenerscheinungen hierbei eine Rolle gespielt haben.

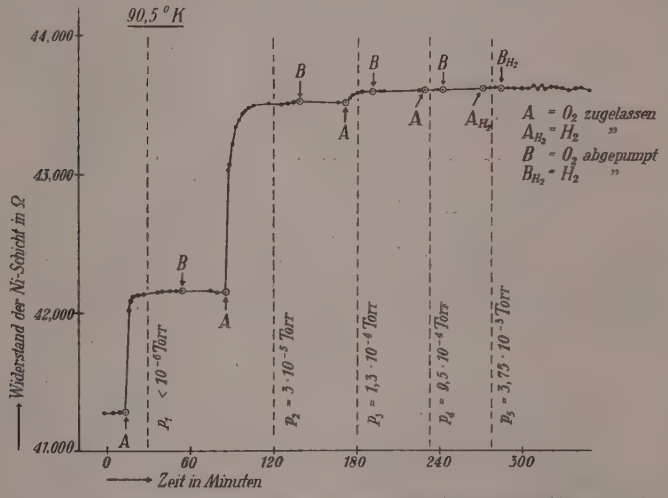


Abb. 5. Widerstandszunahme bei Sauerstoffadsorption; T = 90,5° K.

b) Sauerstoff als Adsorpt.

Aus Abb. 5 ist die Änderung des Widerstandes einer dünnen *Ni*-Schicht zu ersehen, wenn Sauerstoff bei 90,5° K und dem in der Abbildung angegebenen Druck in die Zelle eingelassen wurde (Punkte *A*). Die Druckmessung erfolgte zu den aus der Abbildung zu ersehenden Zeiten. Der Widerstand steigt zuerst sprunghaft an, nimmt dann noch etwas zu und bleibt schließlich konstant. Beim Wiederabpumpen des Gases (Punkte *B*) ändert er sich nicht; die Widerstandszunahme ist

[12] J. C. P. MIGNOLET, Faraday Soc. Discussion 1950, 105.
[13] W. BRAUNBECK, Z. Naturforsch. 3a (1948) 216.

also irreversibel. Die dem plötzlichen Anstieg folgende allmähliche Widerstandszunahme tritt bei höheren Drucken deutlicher hervor als zu Anfang. Der Widerstandsanstieg erreicht einen Sättigungswert, der bei weiterer Druckzunahme von $p_3 = 10^{-4}$ auf $p_4 = 10^{-3}$ Torr nicht mehr überschritten wird.

Tabelle 2. Sauerstoffadsorption bei konstanter Temperatur und verschiedenen Einwirkungsdrucken.

Sauerstoffdruck in Torr (Meßwerte aus Abb. 5 und 6)	Adsorbierte Sauerstoffmenge in Molekeln O_2				Widerstandszunahme ΔR (nach dem Abpumpen) in Promille des Anfangswertes	
	Vor dem Abpumpen		Nach dem Abpumpen			
	pro cm² Makro-Oberfl.	pro Ober fl.-Ni-Atom (Θ)	pro cm² Makro-Oberfl.	pro Ober-fl.-Ni-Atom (Θ)	ΔR	$\Delta R/\Theta$
90,5° K						
$p_1 < 10^{-6}$	$0{,}62 \cdot 10^{15}$	0,42	$0{,}36 \cdot 10^{15}$	0,242	21,6	89,8
$p_2 = 3 \cdot 10^{-5}$	$1{,}54 \cdot 10^{15}$	1,03	$1{,}40 \cdot 10^{15}$	0,94	53,4	56,8
$p_3 = 1{,}3 \cdot 10^{-4}$	$1{,}70 \cdot 10^{15}$	1,14	$1{,}69 \cdot 10^{15}$	1,13	55,7	49,3
$p_4 = 9{,}5 \cdot 10^{-4}$	$1{,}85 \cdot 10^{15}$	1,24	$1{,}69 \cdot 10^{15}$	1,13	55,7	49,3
294,9° K						
$p_1 = 3 \cdot 10^{-6}$	$0{,}53 \cdot 10^{15}$	0,36	$0{,}122 \cdot 10^{15}$	0,082	8,7	106,2
$p_2 = 1 \cdot 10^{-5}$	$2{,}33 \cdot 10^{15}$	1,56	$2{,}16 \cdot 10^{15}$	1,45	43,3	29,9
$p_3 = 1{,}3 \cdot 10^{-3}$	$5{,}4 \cdot 10^{15}$	3,64	$4{,}9 \cdot 10^{15}$	3,28	97,3	29,7
$p_4 = 1{,}95 \cdot 10^{-2}$	$5{,}2 \cdot 10^{15}$	3,48	$5{,}1 \cdot 10^{15}$	3,42	99,3	29,0
$p_5 = 3{,}0 \cdot 10^{-2}$	$5{,}15 \cdot 10^{15}$	3,46	$5{,}1 \cdot 10^{15}$	3,42	99,3	29,0

In Tab. 2 sind die bei dem Versuch in Abb. 5 adsorbierten Sauerstoffmengen und die Besetzung Θ angegeben. Die vor dem Abpumpen gemessenen Θ-Werte liegen etwas höher als die nach dem Abpumpen erhaltenen. Ein Teil des adsorbierten Sauerstoffs kann also abgepumpt werden, ohne daß der Widerstand hierdurch wieder abnimmt. Dieser Sauerstoff ist offenbar in Form von O_2-Molekeln adsorbiert, während der nicht abpumpbare die Widerstandszunahme bewirkende, in Atome gespalten ist.

Die bei Raumtemperatur (294,9° K) an einer neu hergestellten Ni-Schicht durch Sauerstoffeinwirkung hervorgerufene Widerstandszunahme verläuft in ähnlicher Weise wie die bei 90° K beobachtete,

ist aber wesentlich größer (Abb. 6). Dementsprechend wird auch mehr Sauerstoff aufgenommen, wie man aus Tab. 2 und Abb. 7 ersieht, in der die Adsorptionsisothermen für 90° und 295° K wiedergegeben sind,

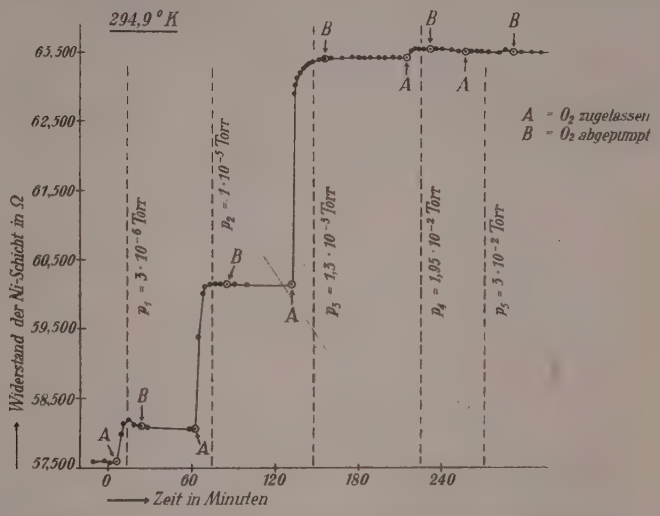


Abb. 6. Widerstandszunahme bei Sauerstoffeinwirkung; $T = 294{,}9°$ K.

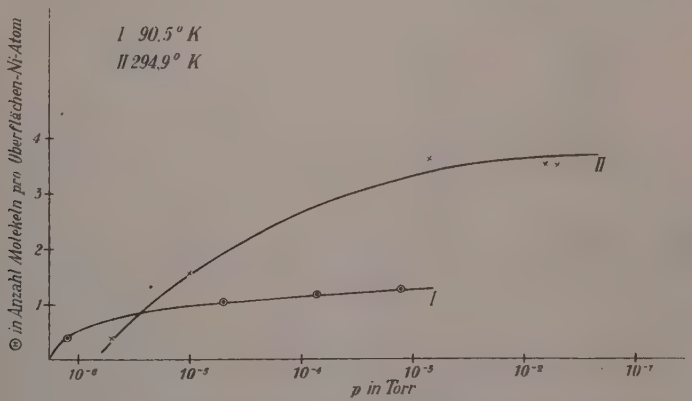


Abb. 7. Sauerstoff-Adsorptionsisothermen (vor dem Abpumpen) bei 90,5° und 294,9° K.

die sich zwischen 10^{-5} und 10^{-6} Torr schneiden. Bei Drucken unterhalb 10^{-5} Torr ist also das Adsorptionsvermögen bei 90° größer als

bei 295° K. Die bei Drucken oberhalb 10^{-5} Torr beobachtete Zunahme der Adsorption bei Temperaturerhöhung deutet an, daß die Sauerstoffatome teilweise in die *Ni*-Schicht einzudringen vermögen[1], wenn die Besetzung den Wert von $\Theta \cong 1$ überschreitet und die Temperatur genügend hoch ist. Nach den von DE BOER, VERWEY und KRAAK[14]

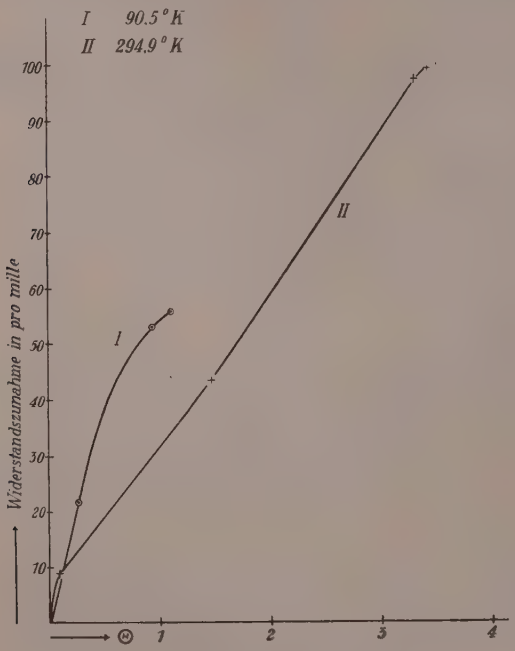


Abb. 8. Widerstandszunahme in Abhängigkeit von der Menge irreversibel adsorbierten Sauerstoffs.

entwickelten Vorstellungen, die kürzlich durch SCHEUBLE[15] eine Bestätigung und Erweiterung erfahren haben, ist für das mit einer Oberflächenoxydbildung verbundene Eindringen der *O*-Atome eine Aktivierungsenergie erforderlich, die den Temperatureinfluß verständlich macht. Gleichzeitig nimmt hierbei die Konzentration des Metallelektronengases ab, wodurch die an den plötzlichen Widerstandsanstieg

[14] J. H. DE BOER und H. H. KRAAK, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **56** (1937) 1103; E. J. W. VERWEY und J. H. DE BOER, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **55** (1936) 675.

[15] W. SCHEUBLE, Z. Physik **135** (1953) 125.

anschließende allmähliche Widerstandszunahme sowie der größere Effekt bei Raumtemperatur erklärlich werden.

Ebenso wie die irreversibel adsorbierte Gasmenge nähert sich auch der Widerstandsanstieg (Tab. 2) mit zunehmendem Druck während der Sauerstoffeinwirkung einem Sättigungswert, der bei 295° K im Gebiet größerer Drucke und höher liegt als bei 90° K. Trägt man die Widerstandszunahme ΔR als Funktion der Besetzung mit Sauerstoff in ein Koordinatensystem ein (Abb. 8), so erkennt man, daß sie bei

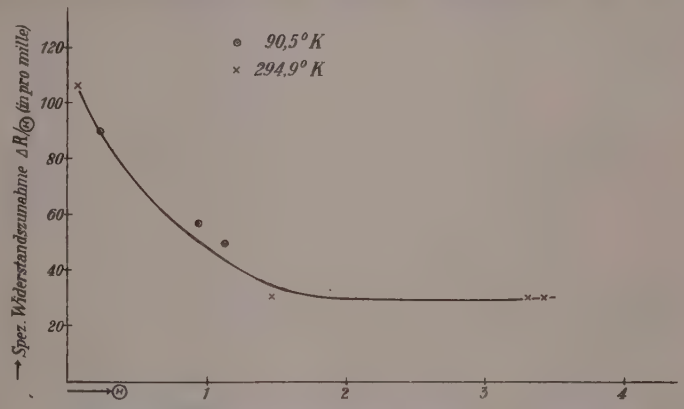


Abb. 9. Spezifische Widerstandszunahme $\Delta R/\Theta$ in Abhängigkeit von der Besetzung Θ mit Sauerstoff bei 90,5° und 294,9° K.

295° K nach einem anfänglichen steilen Anstieg für kleine Θ-Werte nahezu linear mit Θ bis zum Sättigungswert anwächst, da die Menge des durch Eindringen von O-Atomen in die Schicht gebildeten Oberflächenoxyds proportional der Besetzung ist. Die bei 90° K erhaltene Kurve hingegen ist gekrümmt und steigt wesentlich steiler bis zum Sättigungswert an, der bei $\Theta \leqq 1$ liegt und wahrscheinlich der vollständigen Besetzung der äußeren Oberfläche der Ni-Schicht mit Sauerstoff entspricht.

Dividiert man die beobachtete Widerstandsänderung ΔR durch die zugehörige Besetzung Θ, so erhält man die spezifische Widerstandsänderung $\Delta R/\Theta$, die ein Maß für die jeweilige Stärke der elektronischen Wechselwirkung darstellt. Die in Abb. 9 wiedergegebene Kurve zeigt, daß diese Wirkung unabhängig von der Temperatur ist und bei schwacher Besetzung am größten. In dem Bereich, in welchem bei 295° K wegen der Bildung des Oberflächenoxyds ΔR linear mit Θ

anwächst, ist $\Delta R/\Theta$ konstant, wie bei der obigen Deutung zu erwarten ist.

Es ist noch zu erwähnen, daß eine Widerstandserhöhung bei Einwirkung von Sauerstoff von DE BOER und KRAAK auch an durchsichtigen Molybdänschichten gefunden wurde. Diese Schichten waren allerdings so dünn (3 bis 4 Atomschichten), daß sie einen negativen Widerstands-Temperaturkoeffizienten, also Halbleitereigenschaften besaßen. Die vorliegenden Versuche an durchsichtigen *Ni*-Schichten zeigen, daß der Effekt auch bei normaler metallischer Leitung auftritt.

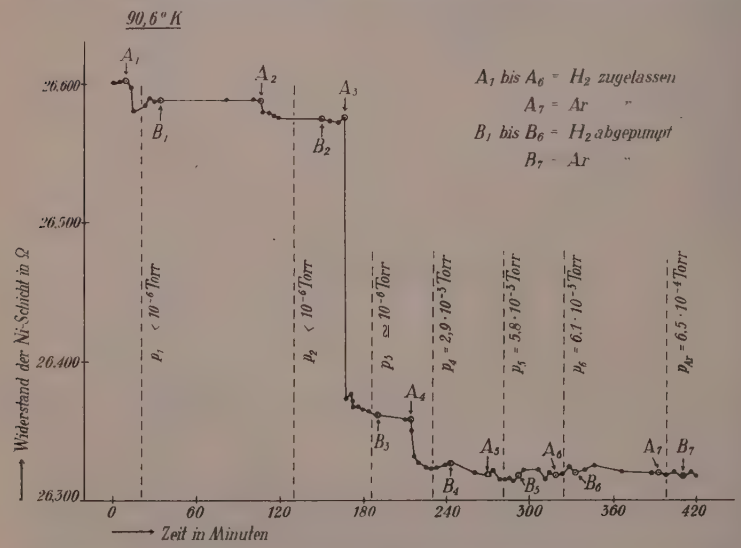


Abb. 10. Widerstandsabnahme bei Wasserstoffadsorption; T = 90,6° K.

c) Wasserstoff als Adsorpt.

Während bei der Adsorption von *O*-Atomen eine Widerstandserhöhung zu erwarten ist, und auch beobachtet wurde, sollte die Adsorption von Wasserstoff, sofern er hierbei in Atome zerfällt, mit einer Abnahme des Widerstandes verbunden sein. Wie Abb. 10 und 11 zeigen, ist dies auch sowohl bei 90,5° als auch bei 293,4° K der Fall: Der bei 90,5° K bei A_1, A_2 und A_3 (Abb. 10) zugegebene Wasserstoff wird unter Abnahme des Widerstandes sofort adsorbiert, so daß der Druck jedesmal auf Werte $< 10^{-6}$ Torr absinkt. Schließlich wird auch

hier ein Sättigungswert erreicht, so daß auch Drucke von 10^{-2} Torr keine Widerstandsänderung mehr bewirken. Abpumpen des Wasserstoffs vermag den Effekt nicht rückgängig zu machen.

Erfolgt die Wasserstoffzugabe jedoch bei 293° K, so ist der plötzlichen eine allmähliche Widerstandsabnahme überlagert, und beim Abpumpen des Wasserstoffs (Punkte *B*) steigt der Widerstand wieder an. Dieser reversible Effekt ist auf die bei Raumtemperatur in die Schicht eindiffundierenden *H*-Atome zurückzuführen, die beim Abpumpen des im Gefäß vorhandenen Wasserstoffs zum Teil wieder an die Oberfläche der Schicht gelangen und sich zu H_2-Molekeln vereinigen, welche die *Ni*-Oberfläche verlassen. Aus diesem Grunde ist die an der *Ni*-Schicht nach dem Abpumpen irreversibel adsorbierte Wasserstoffmenge bei 293° K deutlich kleiner als die vor dem Abpumpen gemessene[16], wie Tab. 3 zeigt.

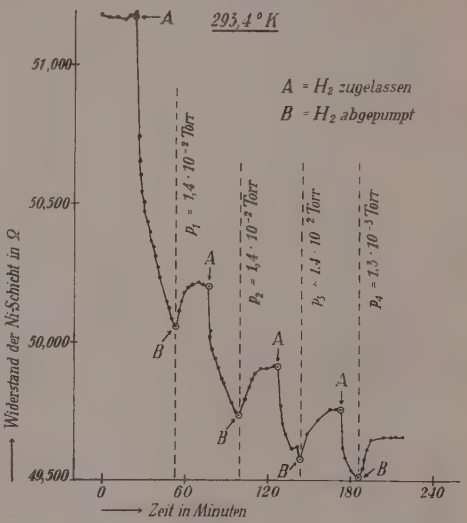


Abb. 11. Widerstandsabnahme bei Wasserstoffeinwirkung; T 293,4° K.

Bei 90,6° K stellt sich ein gewisser Sättigungswert ein, der wahrscheinlich der vollständigen Besetzung der Oberfläche mit *H*-Atomen entspricht, da $\Theta = 0{,}34$ gefunden wird, also ungefähr ein *H*-Atom pro Oberflächen-*Ni*-Atom. Bei dieser Temperatur dürfte das Eindringen der *H*-Atome nach dem Verlauf der Kurven in Abb. 10 und 11 nur eine untergeordnete Rolle gespielt haben. Auch die in Abb. 12 dargestellte Kurve I der Widerstandsabnahme als Funktion der Besetzung bei 90,6° K steht hiermit in Einklang. Sie zeigt denselben

[16] Auch Beeck und Mitarbeiter (l. c.) finden, daß der bei Raumtemperatur an dickeren *Ni*-Schichten adsorbierte Wasserstoff teilweise wieder abgepumpt werden kann. O. Beeck, A. W. Ritchie und A. Wheeler [J. Colloid. Sci. **3** (1948) 505] und E. K. Rideal und B. M. W. Trapnell [J. chim. physique **47** (1950) 126] beobachten auch, daß die anfängliche Adsorption unmeßbar schnell erfolgt und nur ein Teil des Wasserstoffs in meßbaren Zeiten adsorbiert wird.

Verlauf wie die entsprechende Kurve I in Abb. 8 für Sauerstoffadsorption.

Tabelle 3. Wasserstoffadsorption bei konstanter Temperatur und verschiedenen Einwirkungsdrucken.

Wasserstoffdruck in Torr (Meßwerte aus Abb. 10 und 11)	Adsorbierte Wasserstoffmenge in Molekeln H_2				Widerstandsabnahme ΔR (nach dem Abpumpen) in Promille des Anfangswertes	
	Vor dem Abpumpen		Nach dem Abpumpen			
	pro cm² Makro-Oberfl.	pro Oberfl.-*Ni*-Atom Θ	pro cm² Makro-Oberfl.	pro Oberfl.-*Ni*-Atom (Θ)	ΔR	$\Delta R/\Theta$
90,6° K						
$p_1 < 10^{-6}$	nicht meßbar		nicht meßbar		0,45	—
$p_2 < 10^{-6}$	$0{,}12 \cdot 10^{15}$	0,084	$0{,}10 \cdot 10^{15}$	0,07	0,9	(13)
$p_3 \leqq 10^{-6}$	$0{,}52 \cdot 10^{15}$	0,349	$0{,}46 \cdot 10^{15}$	0,309	9,5	30,8
$p_4 = 2{,}9 \cdot 10^{-3}$	$0{,}54 \cdot 10^{15}$	0,362	$0{,}51 \cdot 10^{15}$	0,343	9,9	28,9
$p_5 = 5{,}8 \cdot 10^{-3}$	$0{,}51 \cdot 10^{15}$	0,343	$0{,}51 \cdot 10^{15}$	0,343	9,9	28,9
293,4° K						
$p_1 = 1{,}4 \cdot 10^{-2}$	$2{,}74 \cdot 10^{15}$	1,84	$1{,}86 \cdot 10^{15}$	1,25	20,6	16,5
$p_2 = 1{,}4 \cdot 10^{-2}$	$2{,}76 \cdot 10^{15}$	1,85	$2{,}23 \cdot 10^{15}$	1,50	26,5	17,7
$p_3 = 1{,}4 \cdot 10^{-2}$	$2{,}76 \cdot 10^{15}$	1,85	$2{,}23 \cdot 10^{15}$	1,50	29,5	19,7
$p_4 = 1{,}3 \cdot 10^{-3}$	$2{,}51 \cdot 10^{15}$	1,69	$2{,}27 \cdot 10^{15}$	1,52	34,5	22,7

Bei 293,4° K wächst die Widerstandsabnahme bei einer Besetzung von etwa 3 *H*-Atomen pro Oberflächen-*Ni*-Atom noch verhältnismäßig stark an (Kurve II in Abb. 12), was vielleicht auf die zunehmende Dissoziation der eindiffundierenden *H*-Atome in Protonen und Elektronen mit wachsender Eindringtiefe zurückzuführen ist[17].

Während die vorliegenden Versuche mit Nickel- und vorangehende lichtelektrische mit Platinoberflächen[1,2] gezeigt haben, daß die von diesen beiden Metallen adsorbierten *H*-Atome Elektronen an die Katalysatoroberfläche abgeben, berichtet Mignolet[12] auf Grund von Kontaktpotentialmessungen, daß der auf Nickel einwirkende Wasserstoff

[17] Eine Widerstandsabnahme durch elektrolytische Wasserstoffbeladung und -zunahme bei der Abgabe durch Glühen im Vakuum wurde an Platinfolien beobachtet [Z. Physik 19 (1923) 1]. Auch hierbei spielt die Dissoziation der aufgenommenen *H*-Atome eine Rolle.

zunächst einen negativen Film bildet (Erhöhung des Austrittspotentials) und erst der auf diesem adsorbierte „flüchtige" Wasserstoff einen positiven. Dieses unseren Versuchen widersprechende Ergebnis wird durch „induzierte Polarisation" gedeutet. Vielleicht ist es jedoch darauf zurückzuführen, daß die zur Messung verwendete Vergleichselektrode bei der Gaseinwirkung ihr Potential geändert hatte; jedenfalls dürften die Ergebnisse der Widerstandsversuche und der direkten Bestimmung des Austrittspotentials durch lichtelektrische Messungen eindeutiger sein, da hier die Einwirkung des Wasserstoffs auf direktem Wege ermittelt wird.

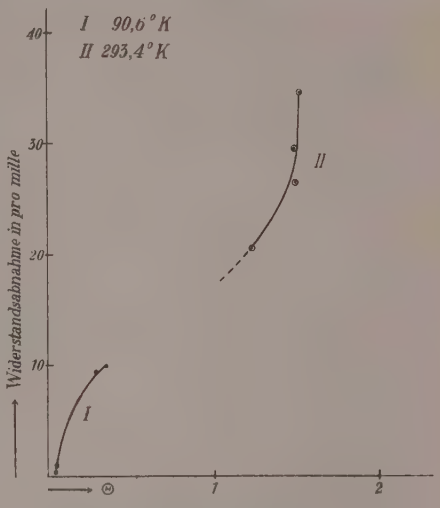


Abb. 12. Widerstandsabnahme in Abhängigkeit von der Menge irreversibel adsorbierten Wasserstoffs.

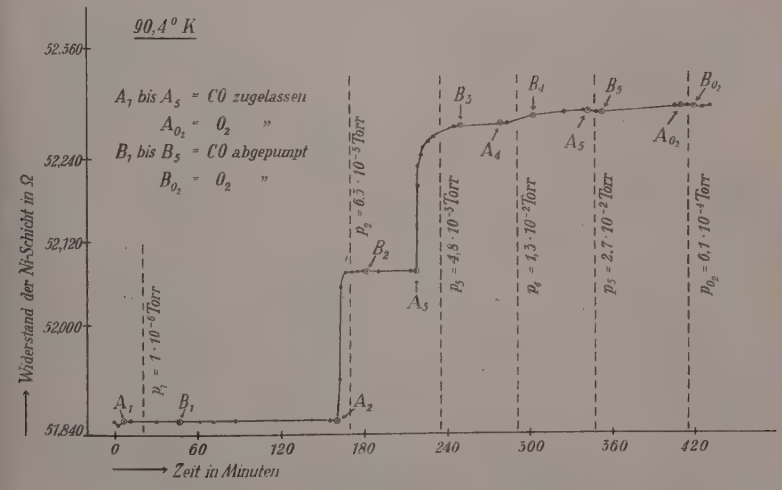


Abb. 13. Widerstandszunahme bei *CO*-Adsorption; $T = 90{,}4°$ K.

d) Kohlenoxyd als Adsorpt.

Da die Bindung der Atome in der *CO*-Molekel durch eine unsymmetrische Elektronenverschiebung zustandekommt, die Molekel also Elektronendefizitstellen besitzt, so ist zu erwarten, daß sie bei der Adsorption an einer Metalloberfläche anteilig am Metallelektronengas wird. In der Tat bewirkt Kohlenoxydadsorption bei 90,4° K eine plötzliche Widerstandszunahme (Abb. 13), die beim Abpumpen des Gases nicht zurückgeht.

Ist die Oberfläche bei $p_3 = 4{,}8 \cdot 10^{-3}$ Torr nahezu gesättigt, so macht sich ein Zeitbedarf der Widerstandszunahme in geringem Maße bemerkbar; schließlich läßt auch ein Druck von $p_5 = 2{,}7 \cdot 10^{-2}$ Torr den Widerstand nicht weiter anwachsen. Wie Tab. 4 zeigt, ist die Adsorption bei 90,4° K irreversibel. Die maximale Widerstandszunahme beträgt bei 90,4° K nur $^1/_7$ der bei Sauerstoffeinwirkung beobachteten, obgleich die maximale Besetzung mit O_2 fast die gleiche ist wie die mit *CO*. Sie liegt in beiden Fällen bei $\Theta \leqq 1$. Wegen der so viel schwächeren elektronischen Wechselwirkung bei *CO*-Adsorption

Tabelle 4. Kohlenoxydadsorption bei konstanter Temperatur und verschiedenen Einwirkungsdrucken.

Kohlenoxyddruck in Torr (Meßwerte aus Abb. 13 und 14)	Adsorbierte Kohlenoxydmenge in Molekeln *CO*				Widerstandszunahme ΔR (nach dem Abpumpen) in Promille des Anfangswertes	
	Vor dem Abpumpen		Nach dem Abpumpen			
	pro cm² Makro-Oberfl.	pro Oberfl.-*Ni*-Atom (Θ)	pro cm² Makro-Oberfl.	pro Oberfl.-*Ni*-Atom (Θ)	ΔR	$\Delta R/\Theta$
90,4° K						
$p_1 = 1 \cdot 10^{-6}$	$0{,}025 \cdot 10^{15}$	0,017	nicht meßbar		0,0	
$p_2 = 6{,}5 \cdot 10^{-5}$	$0{,}74 \cdot 10^{15}$	0,50	$0{,}73 \cdot 10^{15}$	0,49	4,2	8,6
$p_3 = 4{,}8 \cdot 10^{-3}$	—	—	$1{,}33 \cdot 10^{15}$	0,89	8,2	9,2
$p_4 = 1{,}3 \cdot 10^{-2}$	$1{,}33 \cdot 10^{15}$	0,89	$1{,}33 \cdot 10^{15}$	0,89	8,3	9,3
$p_5 = 2{,}7 \cdot 10^{-2}$	$1{,}33 \cdot 10^{15}$	0,89	$1{,}33 \cdot 10^{15}$	0,89	8,3	9,3
293,7° K						
$p_1 = 2{,}3 \cdot 10^{-3}$	—	—	$0{,}44 \cdot 10^{15}$	0,30	26,2	87,3
$p_2 = 2{,}7 \cdot 10^{-3}$	$1{,}24 \cdot 10^{15}$	0,83	$0{,}84 \cdot 10^{15}$	0,56	34,4	53,6
$p_3 = 3{,}7 \cdot 10^{-3}$	$1{,}87 \cdot 10^{15}$	1,25	$0{,}89 \cdot 10^{15}$	0,60	36,4	60,7

vermag ein Druck von $p_1 = 10^{-6}$ Torr noch keinen Widerstandseffekt hervorzurufen, wie die Meßpunkte zwischen A_1 und B_1 in Abb. 13 erkennen lassen.

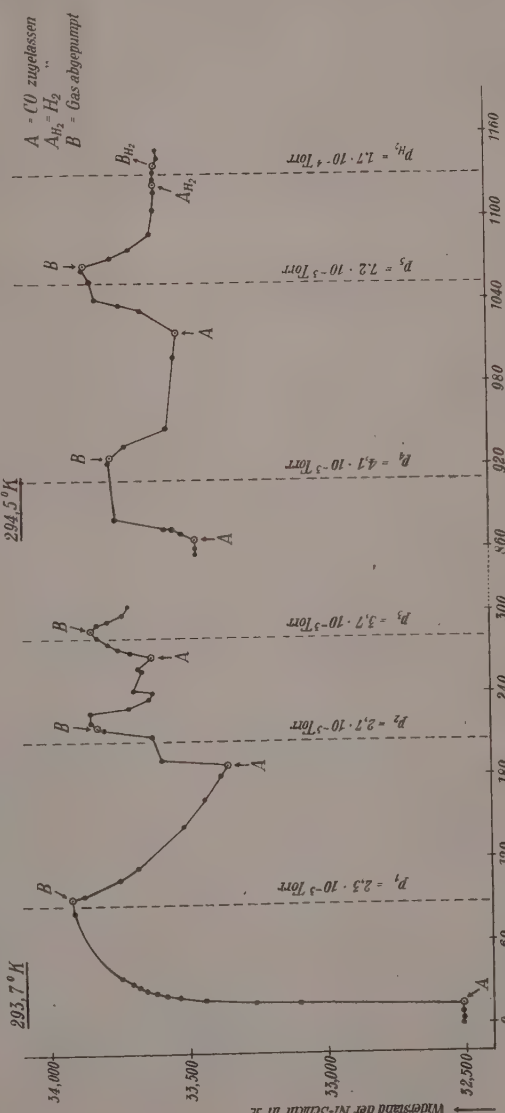


Abb. 14. Widerstandszunahme bei CO-Adsorption; $T = 294{,}1°$ K.

Erfolgt die Adsorption des *CO* bei 293,7° K, so ist neben der anfänglichen plötzlichen eine sehr ausgeprägte zeitliche Widerstandszunahme zu beobachten (Abb. 14). Außerdem kann der Effekt durch Abpumpen teilweise rückgängig gemacht werden, wobei gleichzeitig ein Teil des adsorbierten Gases wieder abgegeben wird (Tab. 4). Diese Erscheinung kann nicht wie bei der Wasserstoffadsorption durch Eindiffundieren des *CO* in die *Ni*-Schicht während der Gaseinwirkung erklärt werden, weil bei Zimmertemperatur weniger adsorbiert wird als bei 90,4° K (Tab. 4). Trotzdem ist die Widerstandszunahme bei 293,7° K größer als das Vierfache der bei 90,4° K beobachteten.

e) Adsorption von Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenoxyd nach Vorbelegung mit einem Fremdgas.

Im folgenden werden Versuche geschildert, mit denen untersucht werden sollte, wie weit die elektronische Wechselwirkung von der Vorbelegung der Oberfläche mit Fremdgasmolekeln abhängig ist.

In Abb. 10 wurde im Punkte A_7 zu einer mit Wasserstoff bei 90,6° K mit $\Theta = 0{,}34$ vorbelegten *Ni*-Schicht Argon von $p_{Ar} = 6{,}5 \cdot 10^{-4}$ Torr zugegeben, ohne daß irgendeine Adsorption oder Widerstandsänderung zu beobachten war.

Bei dem in Abb. 5, Punkt A_{H_2} dargestellten Versuch ließ man bei 90,5° K auf eine mit Sauerstoff bei dieser Temperatur bis zur Sättigung vorbelegte *Ni*-Oberfläche Wasserstoff von $p_3 = 3{,}7 \cdot 10^{-3}$ Torr einwirken. Obgleich der auf eine reine *Ni*-Schicht bei diesem Druck gelangende Wasserstoff eine Widerstandsverringerung von 10 Promille hervorrief (Tab. 3), ist bei der vorbelegten Oberfläche, bei welcher die Widerstandszunahme durch Sauerstoffeinwirkung 56 Promille betrug, keinerlei Widerstandsänderung bei anschließender Wasserstoffeinwirkung wahrzunehmen.

Bei 293,5° K verlief der Versuch im gleichen Sinn, wie man aus Abb. 15 ersieht. Die Widerstandsabnahme einer reinen *Ni*-Schicht bei $p_{H_2} = 9{,}5 \cdot 10^{-3}$ Torr hätte etwa 30 Promille ausgemacht, während die vorangehende Widerstandszunahme durch Sauerstoffeinwirkung 110 Promille betrug. Ein Wasserstoffeffekt wäre also deutlich zu erkennen gewesen. Bei beiden Temperaturen wurde keinerlei Druckabnahme des zugegebenen Wasserstoffs beobachtet, obwohl die Wasserstoffeinwirkung bei Zimmertemperatur unter $p = 10^{-2}$ Torr 35 Min. andauerte. Das letztere Ergebnis steht im Gegensatz zu den Adsorp-

tionsversuchen von SCHEUBLE, der nach Vorbelegung mit Sauerstoff bei Zimmertemperatur innerhalb von 35 Min. eine Abnahme des H_2-Druckes von $3{,}8 \cdot 10^{-2}$ auf $1{,}7 \cdot 10^{-2}$ Torr erhielt. Die Scheubleschen Versuche sind jedoch nach dem Abschmelzen von der Vakuumapparatur vorgenommen worden, wobei ein mit dem Quarzfadenmanometer meßbarer Druckanstieg beobachtet wurde. Da der Druck beim Abschmelzen also mindestens 10^{-4} bis 10^{-3} Torr betrug, war die Oberfläche seiner *Ni*-Schicht mit den beim Abschmelzen vom Glas

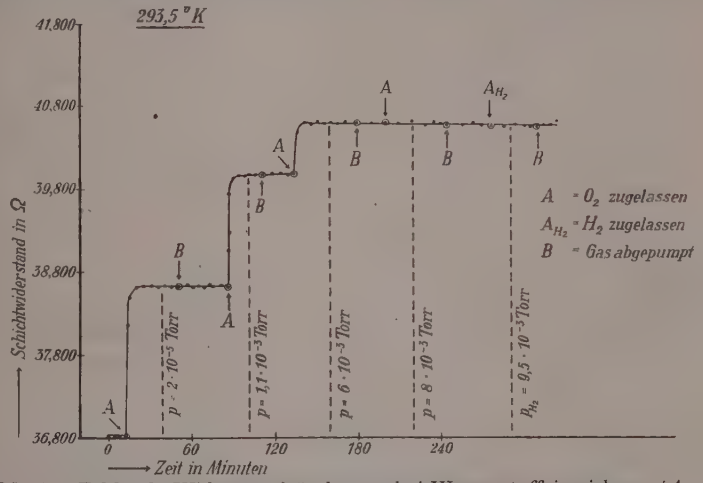


Abb. 15. Fehlende Widerstandsänderung bei Wasserstoffeinwirkung (A_{H_2}) nach Vorbelegung mit Sauerstoff; $T = 293{,}5°$ K.

abgegebenen Gasen vorbelegt. In dieser Weise vorbelegte Nickelschichten verhalten sich jedoch bezüglich der elektronischen Wechselwirkung nicht in jeder Beziehung wie reine Oberflächen[18], wodurch das abweichende Verhalten bei den Scheubleschen Versuchen verständlich wird. Ist die Oberfläche lediglich mit Sauerstoff vorbelegt, so ist eine elektronische Wechselwirkung mit Wasserstoff jedenfalls nicht zu beobachten.

[18] Wir hatten die Versuche der vorliegenden Arbeit ursprünglich ebenfalls bei abgeschmolzener Apparatur mittels eines thermoelektrischen Vakuummeters durchführen wollen. Obgleich wir die Abschmelzstelle vorher besonders stark ausgeheizt hatten, wurden beim Abschmelzen Gase abgegeben, welche die Nickelschicht vorbelegten, so daß die Widerstandseffekte nicht zu reproduzieren waren. Aus diesem Grunde verwarfen wir diese Art der Versuchsanordnung und wählten die oben geschilderte.

Bei dem in Abb. 14 dargestellten Versuch wirkte bei 294,5° K auf die mit Kohlenoxyd bis zu $\Theta \backsimeq 0{,}6$ vorbelegte *Ni*-Schicht Wasserstoff von $p_{H_2} = 1{,}7 \cdot 10^{-4}$ Torr ein. Auch hierbei trat keine Widerstandsänderung und keine Wasserstoffadsorption auf.

Besonders aufschlußreich ist der durch die Meßpunkte A_{O_2} bis B_{O_2} in Abb. 13 dargestellte Versuch, bei dem auf eine mit Kohlenoxyd bei 90,4° K bis zu $\Theta = 0{,}9$ vorbelegte *Ni*-Schicht Sauerstoff von $p_{O_2} = 6{,}1 \cdot 10^{-4}$ Torr einwirkte. Bei diesem Druck hätte sich der

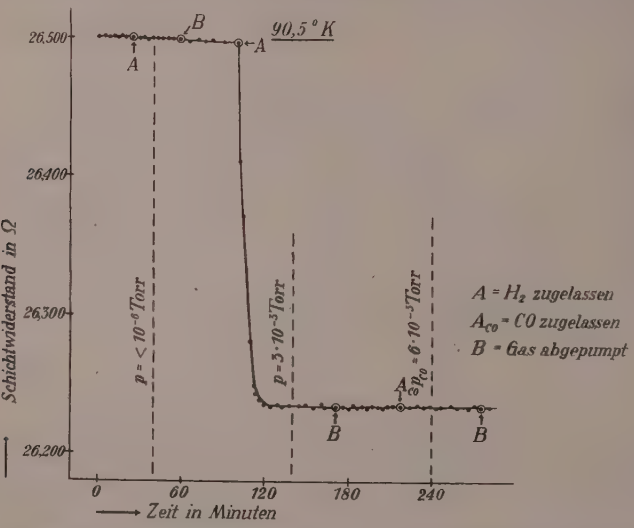


Abb. 16. Fehlende Widerstandszunahme bei *CO*-Einwirkung (A_{CO}) nach Vorbelegung mit Wasserstoff; $T = 90{,}5°$ K.

Widerstand ohne Vorbelegung um 56 Promille erhöht, also um das Siebenfache der durch die *CO*-Belegung hervorgerufenen Widerstandszunahme. Im vorliegenden Fall ist keinerlei Widerstandseffekt zu beobachten. Die unter Druck adsorbierte Menge O_2 betrug $0{,}03 \cdot 10^{15}$ Mole/cm² oder $\Theta = 0{,}02$; nach dem Abpumpen war $\Theta = 0$. Die *CO*-Belegung $\Theta = 0{,}9$ blockiert also die Oberfläche so vollständig, daß bei 90,4° K weder *O*-Atome entstehen, die mit der *Ni*-Oberfläche in elektronische Wechselwirkung treten könnten, noch eine Oberflächenoxydbildung zustandekommt.

Ebenso aufschlußreich ist der durch Abb. 16 wiedergegebene Versuch, bei dem die *Ni*-Schicht bei 90,5° K mit Wasserstoff bis zur

Sättigung ($\Theta = 0{,}39$) vorbelegt und im Punkte A_{CO} Kohlenoxyd von $p_{CO} = 6 \cdot 10^{-3}$ Torr zugegeben wurde. Die Wasserstoffvorbelegung rief eine Widerstandsabnahme der *Ni*-Schicht von 10,4 Promille hervor; die *CO*-Einwirkung hätte bei reiner *Ni*-Oberfläche eine Abnahme von 8 Promille bewirkt. Bei der mit Wasserstoff vorbelegten dagegen ist weder eine *CO*-Adsorption, noch ein Widerstandseffekt vorhanden; auch *H*-Atome vermögen also die *Ni*-Oberfläche bei 90° K vollständig gegen *CO*-Einwirkung zu blockieren.

Schließlich sei noch ein Versuch erwähnt, in welchem eine *Ni*-Schicht bei 90,5° K mit Argon vorbelegt und nach dem Abpumpen der Einwirkung von *CO* unterworfen wurde (Tab. 5).

Tabelle 5. Kohlenoxydadsorption bei $T = 90{,}5°$ K und verschiedenen Einwirkungsdrucken nach Vorbelegung mit Argon.

Gasdruck in Torr	Adsorbierte Gasmenge in Anzahl Molekeln				Widerstandszunahme ΔR (nach dem Abpumpen) in Promille des Anfangswertes	
	Vor dem Abpumpen		Nach dem Abpumpen			
	pro cm² Makro-Oberfl.	pro Oberfl.-*Ni*-Atom (Θ)	pro cm² Makro-Oberfl.	pro Oberfl.-*Ni*-Atom (Θ)	ΔR	$\Delta R/\Theta$
Argon						
$p_1 = 3{,}0 \cdot 10^{-4}$	$0{,}135 \cdot 10^{15}$	0,091	$0{,}097 \cdot 10^{15}$	0,065	0,0	0,0
Kohlenoxyd						
$p_2 = 1 \cdot 10^{-5}$	$0{,}228 \cdot 10^{15}$	0,153	$0{,}186 \cdot 10^{15}$	0,125	0,5	4
$p_3 = 1{,}6 \cdot 10^{-4}$	$0{,}67 \cdot 10^{15}$	0,45	$0{,}62 \cdot 10^{15}$	0,42	4,8	11,4
$p_4 = 1{,}3 \cdot 10^{-2}$	—	—	$1{,}24 \cdot 10^{15}$	0,83	6,1	7,4
$p_5 = 4{,}7 \cdot 10^{-2}$	$1{,}24 \cdot 10^{15}$	0,83	$1{,}24 \cdot 10^{15}$	0,83	6,1	7,4

Die Besetzung mit Argon war ähnlich gering wie bei dem im Abschnitt IIIa erwähnten Versuch. Die Besetzung der mit Argon vorbelegten Oberfläche mit *CO* ist etwas geringer als bei der reinen *Ni*-Oberfläche; ebenso die Widerstandsänderung. Offenbar werden die von *Ar*-Atomen freien Stellen mit *CO*-Molekeln besetzt. Auch bei diesem Versuch ist die spezifische Widerstandszunahme geringer als die bei Raumtemperatur beobachtete (Tab. 4).

f) Widerstandsänderungen bei Einwirkung von N_2O, H_2O, Benzol, $CH(C_6H_5)_3$ und Naphthalin bei 90° K.

Bei den in diesem Abschnitt dargestellten Versuchen konnte die Oberflächenbesetzung mit der oben geschilderten Apparatur nicht ermittelt werden. Die Ergebnisse dieser Versuche zeigen aber, daß die Vorstellungen in Abschnitt I auch für die Adsorption der hier untersuchten Stoffe zutreffen.

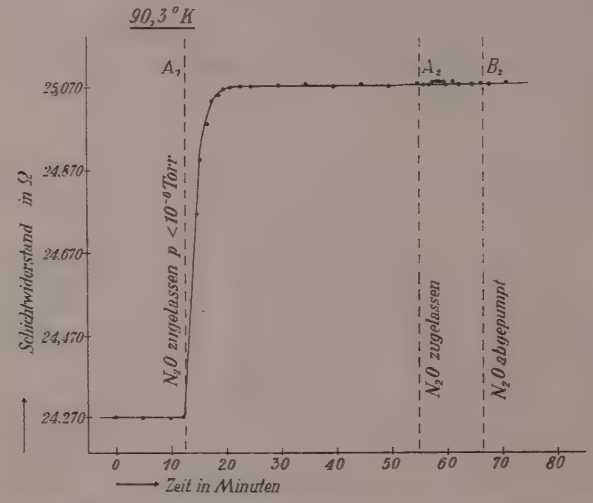


Abb. 17. Widerstandszunahme bei N_2O-Adsorption; $T = 90{,}3°$ K.

Um die Adsorption der oben genannten Substanzen an der Nickelschicht durchführen zu können, war zwischen Zelle Z und Ausfriertasche *6* in Abb. 2 ein unten verschlossenes Rohr angesetzt, in welchem sich eine mit einem Glashäutchen versehene Ampulle mit der unter Vakuum eingebrachten Substanz und ein in Glas eingeschmolzener Eisenkern befanden. Bei gekühlter Ampulle wurde das Glashäutchen magnetisch zertrümmert und die Ampulle allmählich auf Raumtemperatur erwärmt. Da die Zelle auf 90° K gekühlt war, kondensierte sich ein Teil des aus der Ampulle verdampfenden Stoffes auf der Oberfläche der Ni-Schicht.

In einer früheren Untersuchung[1],[2] wurde nachgewiesen, daß das Elektronenaustrittspotential einer Platinoberfläche durch Adsorption von Distickstoffmonoxyd erhöht wird, weil die Molekel wegen ihrer unsymmetrischen Elektronenverteilung Metallelektronen aus der

Oberfläche zieht. Der in Abb. 17 dargestellte Versuch zeigt, daß die adsorbierte Molekel am Metallelektronengas anteilig geworden ist: Der Widerstand nimmt nach dem Zertrümmern der N_2O-Ampulle sprunghaft zu; der geringe Zeitbedarf ist offenbar auf den sehr kleinen Dampfdruck des N_2O bei 90° K, der Temperatur der Ampulle im Punkte A_1, zurückzuführen. Eine Zersetzung des N_2O wurde nicht beobachtet (kein meßbarer Druck bei abgesperrten *Hg*-Verschlüssen 3 und 3′ in

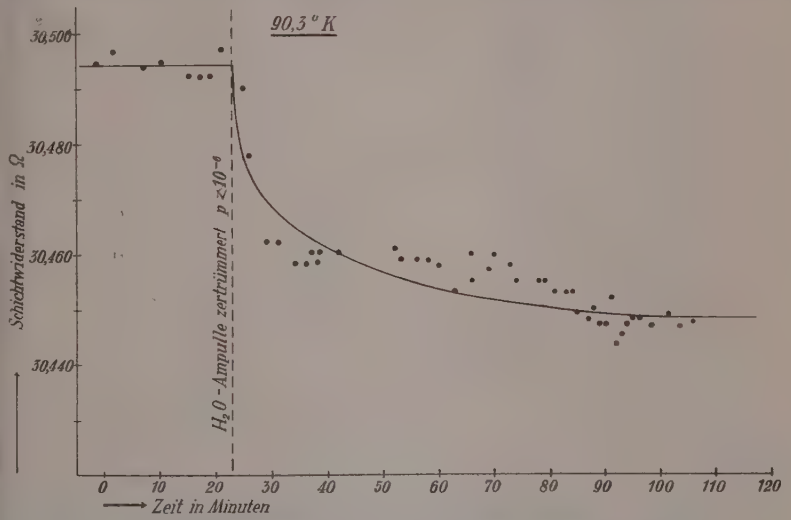


Abb. 18. Widerstandsabnahme bei H_2O-Adsorption; $T = 90{,}3°$ K.

Abb. 2!). Bei A_2 wurde die Kühlung der N_2O-Amplitude fortgenommen. Ein weiterer Widerstandsanstieg tritt nicht ein; die Oberfläche ist maximal besetzt. Die Widerstandszunahme beträgt $\Delta R = 31$ Promille; sie liegt in der gleichen Größe wie bei *CO*-Adsorption.

Bei Adsorption von Wassermolekeln sollten die am *O*-Atom des H_2O sitzenden Elektronen in die Metalloberfläche gezogen werden, so daß das Austrittspotential erniedrigt wird[1]. In der Tat beobachtete Schaaf[19] eine Erhöhung der Photoelektronenemission einer Platinoberfläche bei Gegenwart von Wasserdampf. Abb. 18 zeigt nun, daß die einsamen Elektronen der H_2O-Molekeln bei der Adsorption an der Nickelschicht anteilig an deren Metallelektronengas werden: Nach dem Zertrümmern der gekühlten H_2O-Ampulle (90° K) nimmt der Widerstand

[19] E. Schaaff, Z. physik. Chem., Abt. B 26 (1934) 413.

erst stark, dann allmählich ab. Die gesamte Widerstandsverringerung beträgt 1,6 Promille. Die Kleinheit des Effektes könnte auf einer noch

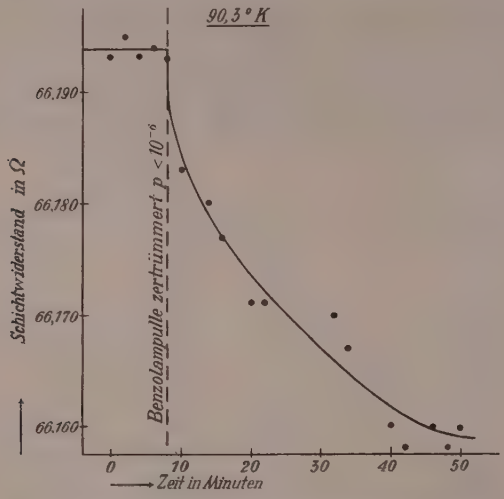


Abb. 19. Widerstandsabnahme bei Benzoladsorption; $T = 90{,}3°$ K.

unvollständigen Besetzung der Ni-Oberfläche mit H_2O-Molekeln beruhen.

Auch die π-Elektronen des Benzolrings werden bei genügend großem Austrittspotential des reinen Metalls in die Oberfläche

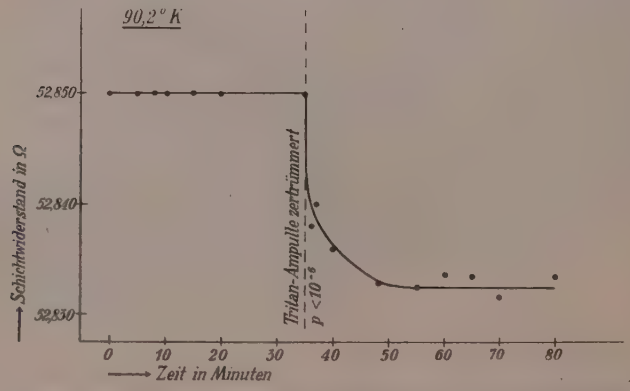


Abb. 20. Widerstandsabnahme bei Adsorption von Triphenylmethan: $T = 90{,}2°$ K.

gezogen, wie im Falle der Adsorption von Benzol an Platin durch lichtelektrische Versuche früher gezeigt wurde[20]. In Abb. 19, 20 und 21 ist nun der Widerstandsverlauf dünner Nickelschichten dargestellt, wenn das Glashäutchen der oben erwähnten gekühlten Benzol, Triphenylmethan oder Naphthalin enthaltenden Ampulle zertrümmert und die Ampulle anschließend auf Raumtemperatur erwärmt wurde.

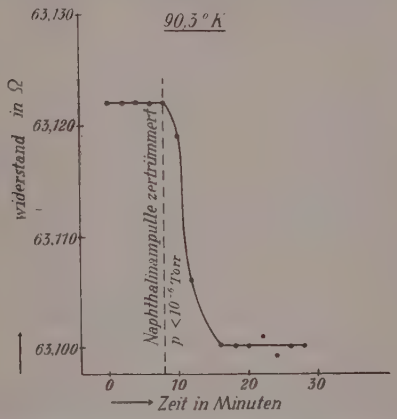


Abb. 21. Widerstandsabnahme bei Adsorption von Naphthalin; $T = 90{,}3°$ K.

In allen drei Fällen nimmt der Widerstand bei Adsorption des betreffenden Stoffes ab, bei Benzol um 0,53 Promille, bei Triphenylmethan um 0,33 Promille und bei Naphthalin um 0,35 Promille. Auch die π-Elektronen werden also bei der Adsorption an dünnen Nickelschichten in geringem Maße anteilig am Metallelektronengas.

Die vorliegenden Versuche wurden durch die Unterstützung mit Instrumenten und Geldmitteln ermöglicht, die uns die Deutsche Forschungsgemeinschaft, der Verband der Chemischen Industrie und das Niedersächsische Ministerium für Wirtschaft und Verkehr (ERP-Mittel) in dankenswerter Weise zuteil werden ließen.

Aus dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Braunschweig.

[20] R. Suhrmann, Arbeitstagung Festkörperphysik Dresden 1952; W. Sachtler, Dissertation, Braunschweig 1952.

Über die Rolle von Hydroxylion bei Oxydation von Formaldehyd.

Von

E. Abel.

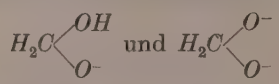
(Eingegangen am 19. 11. 53.)

Der Bestand der Selbstoxydation von Formaldehyd, wie eine solche in der betreffenden Cannizzaro-Reaktion zum Ausdruck kommt, legt den Gedanken nahe, daß Oxydation von Formaldehyd bevorzugt über Zwischenverbindungen führt, die dem „Cannizzaro-Mechanismus" zu eigen sind, nämlich über „reversible Additionsverbindungen von Aldehyd und Hydroxylion" (DEWAR), das ist im Falle von Formaldehyd über Dissoziationsprodukte von $HCH(OH)_2$. An Hand der Literatur wird gezeigt, daß dies in der Tat der Fall zu sein scheint; hiernach würde die Kinetik der Cannizzaro-Reaktion von Formaldehyd zu einem Sonderfall der allgemeinen Oxydationskinetik dieser Verbindung.

Wiewohl Oxydation von Formaldehyd in ihrer Kennzeichnung durch die betreffende vom jeweiligen Oxydationsmittel X abhängige Bruttogleichung keinerlei äußerlichen Zusammenhang aufweist mit der Dismutation (Cannizzaro-Reaktion) derselben Verbindung[1]

$$2\,HCHO + OH^- \rightarrow CH_3OH + HCOO^-,$$

so scheint dennoch ein innerer Zusammenhang zwischen beiden Vorgängen insofern zu bestehen, als in letzterer Umsetzung gleichfalls Oxydation von Formaldehyd — Selbstoxydation (unter notwendig gleichzeitiger Selbstreduktion) — vorliegt. Im Sinne des Mechanismus der Cannizzaro-Reaktionen[2] führt diese Selbstoxydation über „reversible Additionsverbindungen von Aldehyd und Hydroxylion", das ist im vorliegenden Fall über die Dissoziationsprodukte



[1] Über die Kinetik dieser Cannizzaro-Reaktion in wässeriger Lösung siehe Zeitschr. physik. Chem. Bd. 203, Heft 3/4 (1954) Seite 201—208.

[2] Siehe die ausgezeichnete Zusammenfassung von M. J. S. DEWAR, „The Electronic Theory of Organic Chemistry"; Oxford, The Clarendon Press, 1949; S. 130ff. Daselbst nähere Details, sowie ausführliche Literaturangaben.

von $HCH(OH)_2$, die sich — in rein formaler Ausdrucksweise — unter Abgabe von H und e an ein zweites, der Reduktion zu Methylalkohol anheimfallendes Formaldehydmol zu Ameisensäure (Formiation) auf-oxydieren.

Die Frage liegt nahe, ob nicht allgemein unter X-Reduktion verlaufende Oxydation von Formaldehyd an Beteiligung von Hydroxylion, wenn schon nicht gebunden, so doch hierdurch unter „Salzbildung" wesentlich begünstigt ist; des weiteren, ob es nicht das im Formaldehydation gleichsam „vorgebildete" Radikal CO_2^{2-} ist[3], über welches, im Wege von electron transfers, Oxydation von Formaldehyd zu CO_2 erfolgt[4].

Von diesem Gesichtspunkte aus unterlägen Cannizzaro- und Oxydations-Reaktion von Formaldehyd in weitem Umfange der gleichen Kinetik; die der Cannizzaro-Reaktion ($X = HCHO$) wird gewissermaßen zu einem Sonderfall:

$$-\frac{d(HCHO)}{dt} = [X]\,[HCHO]\,[OH^-]\,\{prop. + prop.^*\,[OH^-]\}^5.$$

So spärlich nun die Literaturstellen sind, an denen der vermutete Mechanismus geprüft werden kann, sie scheinen mir immerhin deutlich in die angenommene Richtung zu weisen[6].

[3] Radikale dieser Art sind auch in anderem Zusammenhange diskutiert worden.

[4] Bei der Ähnlichkeit der Struktur obiger Dissoziationsprodukte mit der von Formiation dürfte die Annahme kaum fehlgehen, daß die seinerzeit von J. Holluta, Z. physik. Chem. 102 (1922) 276; 113 (1924) 464, behandelte OH^--Ionen-Katalyse der Oxydation von Formiation durch Permanganat zu Manganat sich gleichfalls über dieses Radikal vollzieht:

$$HC\begin{matrix}O^-\\O\end{matrix} + OH^- \rightleftharpoons HC\begin{matrix}O^-\\OH\\O^-\end{matrix} \rightarrow C\begin{matrix}O^-\\O^-\end{matrix} + H_2O$$

$$MnO_4^- + CO_2^{2-} \rightarrow MnO_4^{2-} + CO_2^-$$
$$CO_2^- + MnO_4^- \rightarrow MnO_4^{2-} + CO_2$$
$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

$$2\,MnO_4^- + HCO_2^- \rightarrow 2\,MnO_4^{2-} + H^+ + CO_2.$$

[5] Unter X sei die „Form" verstanden, in der das Oxydationsmittel in die Oxydationsreaktion eingreift. — Eine eventuelle OH^--unabhängige Reaktionslinie sei nicht in Betracht gezogen.

[6] Quantitative Prüfung läßt allerdings die Literatur, soweit sie mir bekannt ist, nicht zu.

Oxydation von Formaldehyd durch Permanganat ist von J. Holluta und A. Mutschin[7, 8] in (analytisch) neutraler Lösung kinetisch untersucht worden. Unter diesen Bedingungen wird MnO_4^- wesentlich zu MnO_2 reduziert:

$$4\,MnO_4^- + 3\,HCHO \rightarrow 4\,MnO_2 + 2\,HCO_3^- + CO_3^{2-} + 2\,H_2O.$$

ohne daß sich aber Überschreitungen der $Mn^{VII} \rightarrow Mn^{IV}$-Reduktion völlig vermeiden lassen. Die Reaktion setzt mit autokatalytischem Geschwindigkeitsanstieg an, gefolgt — unter Berücksichtigung der Konzentrationsabnahmen der Komponenten — von einer Periode ungefähr konstanter Geschwindigkeit, worauf wieder erhebliche Umsetzungsbeschleunigung eintritt.

Dieser Verlauf läßt sich meiner Ansicht nach ungezwungen dahin deuten, daß in den betreffenden Reaktionsabschnitten Hydroxylion Autokatalysator ist: OH^--Ion rührt offenbar einerseits her von mit Reaktionseintritt einsetzender Hydrolyse:

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightarrow HCO_3^- + OH^-,$$

andererseits von Verbrauch an CO_2 in dessen Umsetzung mit den Produkten weiterreichender Reduktion, die sich, wenn auch nur in geringfügigem, aber notwendig steigendem Ausmaße, mit Reaktionsfortschritt anreichern.

Deutlicher noch ergibt sich der Hydroxylion-Einfluß bei von vorneherein erfolgtem Zusatz von Alkali. Die betreffenden, leider nicht sehr ausgedehnten Daten sind in Tab. 1 zusammengefaßt, in der auch die der jeweils ersten Bestimmung zugeordneten tatsächlichen OH^--Konzentrationen $[OH^-]$ angegeben sind, wie sich diese aus dem sich in Richtung nach CO_3^{2-} einstellenden Hydrolysegleichgewicht berechnen. Man erkennt den außerordentlichen Einfluß selbst sehr geringen OH^--Gehalts auf die Reaktionsgeschwindigkeit: bei verdoppeltem Alkalizusatz ist das Ausmaß der Umsetzung nach 2 Minuten und nach 4 Minuten jeweils etwa das doppelte, bei fünffachem Zusatz nach 10 Minuten etwa das sechsfache[9].

[7] Z. physik. Chem., Abt. A **150** (1930) 381; Fortsetzung ihrer Untersuchung wird von den Autoren in Aussicht gestellt, doch konnte ich eine solche nicht auffinden.

[8] Siehe auch M. Seijoo, An. Asoc. quim. Argent. **11** (1923) 151; C. A. **18** (1924) 3517.

[9] In Gegensatz zu der hier vorgetragenen Ansicht sehen die Autoren die Ursache der aus dem Kurvenverlauf sich ergebenden „Störungen" in zwischen-

Tabelle 1.

t'	$(OH^-)_{t=0}$ 0,0		1,0		2,5		5,0	
	10^4							
	$\Delta(MnO_4^-)$	$[OH^-]$	$\Delta(MnO^-)$	$[OH^-]$	$\Delta(MnO_4^-)$	$[OH^-]$	$\Delta(MnO_4^-)$	$[OH^-]$
1	—	—	—	—	—	—	3,9	3,9
2	—	—	—	—	5,5	1,75	10,1	—
4	—	—	—	—	9,4	—	18,6	
5	—	—	2,6	0,93	—	—	—	—
6	—	—	—	—	13,0	—	25,5	
10	4,5	0,40	5,9	—	18,0	—	35,0	

Ein andersartiger Oxydationsprozeß, an dem Formaldehyd beteiligt ist, und der in diesem Zusammenhange herangezogen sei, ist die eigenartige, unter Wasserstoffentwicklung verlaufende Umsetzung zwischen Formaldehyd und Wasserstoffsuperoxyd:

$$H_2O_2 + 2\,HCHO \rightarrow 2\,HCO_2H + H_2$$ [10],

die durch Hydroxylion in sehr erheblichem Maße beschleunigt wird[11] (O. Blank und H. Finkenbeiner[12]; F. Bürki und F. Schaaf[13];

zeitlichem Auftreten von H^+-Ion, herrührend ihrer Meinung nach von Aufteilung obiger Bruttoreaktion in die beiden Teilvorgänge:

$$2\,MnO_4^- + 3\,HCHO \rightarrow 2\,MnO_2 + 3\,HCO_2^- + H^+ + H_2O$$
$$2\,MnO_4^- + 3\,HCO_2^- + H^+ \rightarrow 2\,MnO_2 + 2\,HCO_3^- + CO_3^{2-} + H_2O,$$

deren ersterer zu zwischenzeitlicher Bildung von Ameisensäure führen soll. Diese Annahme scheint mir indessen schon allein mit der Aussage der Autoren nicht verträglich, wonach der zweite Schritt außerordentlich viel schneller verlaufe als der erste; auch kann ich nicht sehen, wie die keineswegs nur zu Reaktionsbeginn auftretenden „Störungen" durch relativ zu den Gehalten der reagierenden Komponenten minimale Alkalizusätze beseitigt werden könnten.

[10] Lediglich die durch diese Bruttogleichung ausgedrückte Reaktion sei diskutiert.

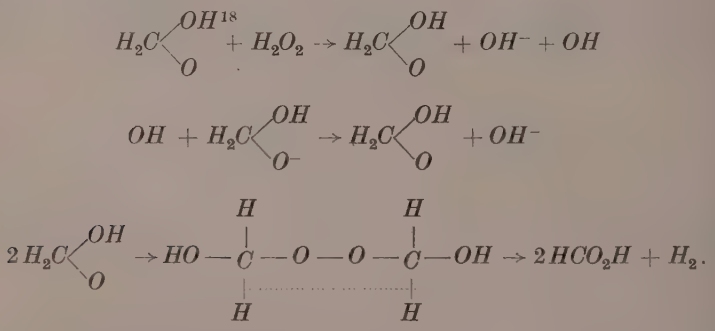
[11] Die Reaktion geht, wenngleich sehr verlangsamt, auch in saurer Lösung vor sich [D. H. Kastle und A. S. Loewenhart, J. Amer. chem. Soc. **21** (1899) 262; A. Harden, Proc. Chem. Soc. **15** (1899) 158; W. Geisow, Ber. dtsch. Chem. Ges. **37** (1904) 515; A. Bach und A. Generosow, ebenda **55** (1922) 3560; H. S. Frey und J. H. Payne, J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 1973, 1980; J. H. Payne und G. F. Lemon, ebenda **63** (1941) 226]. — In saurer Lösung findet Anlagerung von H_2O_2 an *HCHO* statt; siehe insbesondere B. L. Dunicz, D. D. Perrin und D. W. G. Style, Trans. Faraday Soc. **47** (1951) 1210.

[12] Ber. dtsch. Chem. Ges. **31** (1898) 2979.

[13] Helv. chim. Acta **4** (1921) 418.

A. Bach und A. Generosow[14]; H. Wieland und A. Wingler[15]). Insbesondere die letzteren Forscher wiesen frühzeitig auf die geschwindigkeitsbeeinflussende Rolle von Alkali hin; daß die Umsetzung auch in neutraler oder sauerer Lösung innerhalb eines gewissen „Spielraumes" vor sich gehe, sei der Wirkungsweise einer — von den Autoren näher diskutierten — „hydrolytischen Nebenreaktion" zuzuschreiben.

Was den Mechanismus dieser Umsetzung betrifft, so scheint der von Wieland und Wingler und von A. Wirtz und K. F. Bonhoeffer[16] angegebene Reaktionsweg in seinen Hauptzügen mit der in Rede stehenden Rolle von Hydroxylion ungezwungener vereinbar, wobei die Wirkungsweise von H_2O_2 seiner allgemeinen Funktion als Oxydans entspräche[17]:



Über Oxydation von Formaldehyd durch Brom liegt eine Untersuchung vor[19], deren Ergebnisse mit den vorliegenden Ausführungen

[14] l. c.

[15] Liebigs Ann. Chem. **431** (1923) 301.

[16] Z. physik. Chem., Abt. B **32** (1936) 108. Siehe auch C. A. Lyford, J. Amer. chem. Soc. **29** (1907) 1227 ($HCHO + Ba(OH)_2$).

[17] Betreffs eines andern, über HO_2^- und Anlagerung verlaufenden Reaktionsweges vgl. C. A. Burton, E. S. Halberssadt, A. J. Everett und G. J. Minkoff, Nature (London) **161** (1948) 172.

[18] In einer neueren Arbeit [J. B. Jaillet und C. Quellet, Canad. J. Chem. **29** (1951) 1046] wird diese Dissoziationsstufe als Zwischenverbindung ausdrücklich vermerkt, doch sind, wie die Autoren selbst betonen, die experimentellen Daten zur Festlegung eines Mechanismus nicht ausreichend.

[19] F. E. C. Scheffer und N. B. van Went, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **47** (1928) 406.

keineswegs in Widerspruch stehen, doch läßt die gewählte Versuchsführung[20] eine eindeutige Schlußweise nicht zu.

Oxydation von Formaldehyd durch Jod vollzieht sich bevorzugt in alkalischer Lösung[21].

Im Rahmen dieser Ausführungen mag schließlich der Hinweis Platz finden, daß elektrolytische Oxydation von Formaldehyd praktisch nur in alkalischem Medium erfolgt[22].

So scheint es in der Tat, daß Oxydation von Formaldehyd ganz allgemein durch Hydroxylion — in Schaffung eines Weges über Formaldehydation — beschleunigt wird[23], was wohl kaum etwas anderes bedeutet, als daß der Weg der Selbstoxydation von Formaldehyd, wie eine solche in der Cannizzaro-Reaktion vorliegt, mit dem bevorzugten Wege seiner Oxydation durch Fremdstoffe in seinen Hauptpunkten übereinstimmt[24].

63, Hamilton Terrace, London, N. W. 8.

[20] Es wurde nicht der zeitliche Ablauf verfolgt, sondern lediglich das Verhältnis der Geschwindigkeiten zwischen $HCHO \rightarrow HCO_2H$ und $HCO_2H \rightarrow CO_2$ bestimmt.

[21] R. Sauterey, Ann. Chim. **7** (1952) 5.

[22] E. Müller und S. Takegami, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **34**, (1928) 704. Siehe auch W. F. Clarke, C. N. Myers und S. F. Acree, J. physic. Chem. **20** (1916) 292.

[23] Die Beschleunigung ist offenbar bedingt durch die solcherart ermöglichten umfänglichen electron transfers in Wechselwirkung mit dem Oxydationsmittel als Elektron-Akzeptor.

[24] Es muß natürlich beachtet werden, daß die hier aufgezeigte Rolle von Hydroxylion verdeckt sein mag durch dessen allfällig gegenteiligen Einfluß auf die Reduktion von X. Dies trifft z. B. bei Oxydation von Formaldehyd durch Manganat zu, deren Verlauf durch Alkali verzögert wird [J. Holluta, Z. physik. Chem. **102** (1922) 32; **106** (1923) 324; **107** (1923) 249, 333]; dies ist indessen durchaus vereinbar mit Folgerungen aus der Kinetik von Permanganat [E. Abel, Mh. Chem. **80** (1949) 455], wonach die Unterschreitung der MnO_4^{2-}-Stufe die Passierung des Gleichgewichtes $4H^+ + MnO_4^{2-} \rightleftharpoons MnO_2^{2+} + 2H_2O$ erfordert, dessen Konzentrationenlage sich mit wachsendem OH^--Gehalt ersichtlicherweise geschwindigkeitshemmend auswirken wird.

Zur Kinetik der Reduktion von Nickeloxyd mit Wasserstoff.

Von

K. Hauffe* und A. Rahmel**.

Mit 14 Abbildungen im Text.

(Eingegangen am 27. 1. 54.)

I. Einleitung.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über das physikalische und chemische Verhalten von Festkörpern mit Halbleitereigenschaften wurden wir auch auf das Problem der Kinetik von Reduktionsreaktionen geführt. In den letzten Jahren ist wiederholt, besonders von Garner und Mitarbeitern[1] [2], Anderson[3], Wiberg[4], Parravano[5], Edström[6] versucht worden, die Ergebnisse der Festkörperchemie und Festkörperphysik für die Aufklärung von Röst- und Reduktionsreaktionen heranzuziehen. Gerade am Beispiel der Reduktion des Nickeloxyds mit Wasserstoff hat Parravano[5] versucht, seine Ergebnisse unter Anwendung der Fehlordnungstheorie von Wagner und Schottky[7] und ihre Erweiterung auf Mischhalbleitersysteme durch Wagner[8] und Hauffe[9] zu diskutieren. Obwohl ein systematischer Gang der Aktivierungsenergie in Abhängigkeit von der Art des Fremdoxydzu-

* Department of Solid State Physics, Central Institute for Industrial Research, Blindern-Oslo, Norway.

** Mannesmann-Forschungsinstitut, Duisburg-Huckingen.

[1] W. E. Garner, J. Chem. Soc. (1947) 1239.

[2] W. E. Garner, T. J. Gray und F. S. Stone, Proc. Roy. Soc. A **197** (1949) 294.

[3] J. S. Anderson, Disc. Faraday Soc. **4** (1948) 163.

[4] M. Wiberg, Disc. Faraday Soc. **4** (1948) 231.

[5] G. Parravano, J. Amer. Chem. Soc. **74** (1952) 1194.

[6] J. O. Edström, J. Iron Steel Inst. **175** (1953) 289.

[7] C. Wagner und W. Schottky, Z. physik. Chem. (B) **11** (1930) 163; C. Wagner, Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 181; C. Wagner, Z. physik. Chem. **177** (1931) 17, Bodenstein-Festband.

[8] C. Wagner, J. Chem. Physics **18** (1950) 62; C. Wagner und K. E. Zimens, Acta chem. Scand. **1** (1947) 547.

[9] K. Hauffe, Ergebn. exakt. Naturwiss. **25** (1951) 193.

satzes beobachtet wurde (Abnahme der Aktivierungsenergie bei Zusatz von Oxyden mit höherwertigen Kationen, Zunahme bei Zusatz von niederwertigen Kationen), konnte PARRAVANO einen Zusammenhang zwischen Reduktionsgeschwindigkeit und Fehlstellenkonzentration des halbleitenden Oxydes nicht ableiten. Während bei hohen Temperaturen die Fehlordnungstheorie zur Erklärung des Reaktionsablaufes prinzipiell ausreichend sein könnte, soweit nicht Phasengrenzreaktionen oder Keimbildungs- und Kristallwachstumsvorgänge geschwindigkeitsbestimmend sind, erscheint es uns im Bereich mittlerer Temperaturen, wo mit einer sehr geringen Beweglichkeit der Ionenstörstellen zu rechnen ist, unerläßlich, auch die Aussagen der auf der Randschichttheorie der Kristallgleichrichter von SCHOTTKY und SPENKE[10] basierenden Randschichttheorie der Chemisorption[11] zur Beschreibung des Reduktionsablaufes heranzuziehen, wie im folgenden noch gezeigt werden soll.

BENTON und EMMETT[12], die neben der Temperaturabhängigkeit auch den Einfluß von Wasserdampf auf die Reduktion des *NiO* mit Wasserstoff untersuchten, fanden, daß die Reduktion nach einer stark temperaturabhängigen Induktionsperiode „autokatalytisch" verläuft. Bei Gegenwart von Wasserdampf wird die Induktionsperiode beträchtlich verlängert, während die Reduktionsgeschwindigkeit nur geringfügig erniedrigt wird. Ähnlich sind auch die Beobachtungen von PEASE und TAYLOR[13] über den Einfluß des Wasserdampfes bei der Reduktion des Kupferoxyds mit Wasserstoff. Zusätzlich berücksichtigte PARRAVANO[5] noch den Einfluß von Fremdoxydzusätzen auf die Reduktionsgeschwindigkeit. Eine Deutung der Induktionsperiode wird von ihm nicht versucht.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Versuch unternommen, durch Bestimmung der Wasserstoffdruckabhängigkeit von Induktionsperiode und Reduktionsgeschwindigkeit eine weitere Klärung des Reaktionsablaufes zu erreichen. Ferner wurde der Einfluß des Wasserdampfdruckes und kleinster Fremdoxydzusätze (0,1—1,0 Mol-%) auf den

[10] W. SCHOTTKY, Naturwiss. **26** (1938) 843; Z. Physik **113** (1939) 367; **118** (1942) 539; W. SCHOTTKY und E. SPENKE, Wiss. Veröff. Siemenswerke **18** (1939) 225; E. SPENKE, Z. Physik **226** (1947) 67; Z. Naturforsch. **4a** (1949) 37.

[11] K. HAUFFE und H. J. ENGELL, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. phys. Chem. **56** (1952) 366; H. J. ENGELL und K. HAUFFE, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. phys. Chem. **57** (1953) 762, 773.

[12] A. F. BENTON und P. H. EMMETT, J. Amer. Chem. Soc. **46** (1924) 2728.

[13] R. N. PEASE und H. S. TAYLOR, J. Amer. Chem. Soc. **43** (1921) 2179.

Reaktionsablauf studiert. Durch Leitfähigkeitsmessungen während der Induktionsperiode sollte ein weiterer Einblick in die Vorgänge, die bis zur Keimbildung ablaufen, gewonnen werden.

II. Versuchsanordnung.

Die Versuche wurden in einer isotherm-isobar arbeitenden Apparatur durchgeführt (s. Abb. 1), die in Anlehnung an eine von Schwab, Staeger und Baumbach[14] für katalytische Umsatzmessungen angegebene Apparatur entwickelt wurde. Das Reduktionsgas (H_2/H_2O-

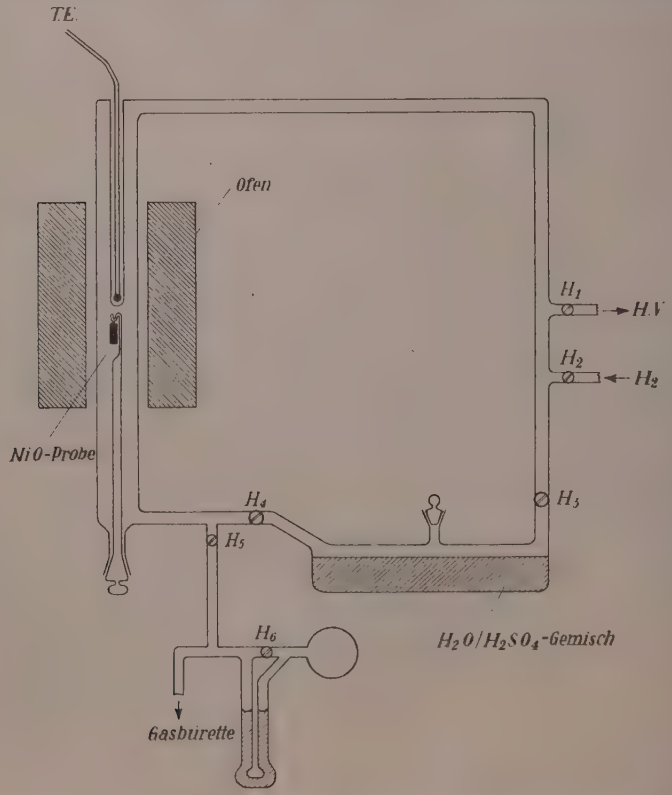


Abb. 1. Schematische Darstellung der Reduktionsapparatur.

[14] G. M. Schwab, R. Staeger und H. H. v. Baumbach, Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 65.

Gemisch) durchströmt nach dem Thermosyphonprinzip das Ringsystem der Apparatur. Der während der Reduktion zusätzlich gebildete Wasserdampf wird in einem mit einem definierten H_2SO_4/H_2O-Gemisch gefüllten Absorptionsgefäß gebunden, das nach Art eines Kühlmantels doppelwandig gebaut war und während der Versuchsdurchführung zur Vermeidung von Temperaturschwankungen des H_2SO_4/H_2O-Gemisches und somit Änderungen des Wasserdampfpartialdruckes an einen Höppler-Ultrathermostat angeschlossen war. Durch Änderung der Temperatur und der Schwefelsäurekonzentration des H_2SO_4/H_2O-Gemisches ließ sich ein Wasserdampfdruck von 0,5—15 mm *Hg* einstellen. Die während des Versuches gebildete Wassermenge war gering (ca. 20—30 mg), so daß eine dadurch bedingte Konzentrationsänderung des H_2SO_4/H_2O-Gemisches praktisch zu vernachlässigen war. Da der während der Reduktion verbrauchte Wasserstoff als Wasserdampf gebunden wird, was unseres Erachtens hinreichend schnell genug erfolgte, da eine Abhängigkeit von der *NiO*-Einwaage und damit der pro Zeiteinheit gebildeten Wasserdampfmenge nicht beobachtet wurde, tritt eine Druckänderung in der Apparatur ein. Mit Hilfe des Tensiometers ließ sich durch Heben des Quecksilberspiegels in einer mit der Apparatur verbundenen Gasbürette stets wieder der Ausgangsdruck reproduzieren und an der Gasbürette das verbrauchte Wasserstoffvolumen ablesen. Bei Benutzung von Phthalsäurediäthylester als Tensiometerflüssigkeit konnte die verbrauchte Wasserstoffmenge auf ca. 0,02 Nccm angegeben werden, was bei einer Einwaage von 80—100 mg *NiO* und einem Gesamtwasserstoffverbrauch von 25—30 Nccm einer Genauigkeit von ca. 0,1% entspricht. Die Ofentemperatur wurde mit einem Temperaturregler auf $\pm$ 1° C konstant gehalten. Die Raumtemperatur wurde ebenfalls durch über ein Kontaktthermometer geschalteten Heizkörper auf $\pm$ 0,2° konstant gehalten. Der durch Temperaturschwankungen bedingte Ablesefehler lag unter 0,1% und konnte vernachlässigt werden.

Für die Versuche wurde *NiO* benutzt, das durch Oxydation von 0,2 mm starken *Ni*-Blechen (Reinstnickel der VDM, Werk Bärenstein: Analyse: 0,1% *Mn*, 0,04% *Fe*, $\sim$ 0,1% *Si*) erhalten worden war. Um für vergleichende Versuche nach Möglichkeit Proben gleicher Oberflächenbeschaffenheit und Fehlstellenkonzentration zu erhalten, wurden 40—50 kleine *Ni*-Bleche von ca. 1 cm² Gesamtoberfläche gleichzeitig in einem Silitstabofen bei 1200—1250° C in Luft durchoxydiert. Entsprechend wurden durch Oxydation von *Ni-Cr*-Legierungen (*Ni* mit 0,1, 0,3, 0,5 und 1,0 Atom-% *Cr*, Hersteller: VDM, Altena, Westf.)

Ni-Proben mit entsprechenden Gehalten an Cr_2O_3 dargestellt. Für die Herstellung von *NiO*-Li_2O-Mischphasen wurden einige der bei 1200° C durchoxydierten *NiO*-Proben in einer Achatschale zerrieben. Das Pulver wurde dann mit der entsprechenden Einwaage an Li_2O gut durchmischt und bei allmählich ansteigender Temperatur einige Stunden bei 1000° C getempert.

Für die Reduktion wurde Wasserstoff aus Stahlflaschen (Zewas, Berlin-Staaken) benutzt, der vor dem Einströmen in den Reaktionsraum über Natronkalk und über auf 300—400° C erhitztes *Pt*-Asbest geleitet wurde, um Reste von Sauerstoff und CO_2 zu beseitigen. Eine Trocknung des Wasserstoffs entfiel, da er vor dem Einleiten in die Apparatur ohnehin mit Wasserdampf beladen wurde.

Im Gegensatz zu den Reduktionsversuchen wurden die Leitfähigkeitsmessungen an gesinterten Oxydpulverstäbchen durchgeführt, deren Durchmesser ca. 6 mm und deren Länge etwa 7—10 mm betrugen. Da die zu messenden Widerstände bei 300° C zwischen 100 $K\Omega$ und 500 $M\Omega$ lagen, erschienen Messungen im direkten Stromdurchgang mit Gleichstrom am zweckmäßigsten und hinsichtlich ihrer Genauigkeit ausreichend. Die von uns benutzte RLC-Meßbrücke (RFT-Funkwerk Erfurt) gestattete Widerstände bis 11000 $M\Omega$ zu erfassen. Zur besseren Kontaktgebung wurden die Enden der Stäbchen mit Glanzplatin (Heraeus, Hanau) platiniert. Um die für die Messungen erforderliche Porosität zu erreichen, wurden die aus Oxydpulver mit Wasser geformten Stäbchen anschließend bei 1000° C ca. 4 Stunden gebrannt. An diesen Oxydproben konnte der durch die Wasserstoffchemisorption verursachte zeitliche Gang des Widerstandes verfolgt werden. Eine Fälschung infolge zeitbestimmender Wasserstoffdiffusion an Korngrenzen entlang und durch Poren wurde hierdurch weitgehend vermieden. Infolge der Porösität der Versuchskörper sind die gemessenen Widerstände nur unter sich und nicht mit Werten anderer Autoren zu vergleichen. Auf eine Umrechnung auf spezifische Leitfähigkeit wurde verzichtet.

III. Versuchsergebnisse.

III. 1 Abhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeit und Induktionsperiode vom Wasserstoff- und Wasserdampfpartialdruck.

In Abb. 2 sind einige Umsatz-Zeitkurven wiedergegeben. Aufgetragen ist der Wasserstoffverbrauch pro cm^2 geometrischer Oberfläche

gegen die Zeit. Nach einer „Induktionsperiode“ und einem kurzen Gebiet allmählich zunehmender Reduktionsgeschwindigkeit wird der zeitliche Umsatz praktisch konstant (lineares Zeitgesetz). Bei höheren Reduktionsgraden tritt dann häufig noch einmal eine Zunahme auf, die

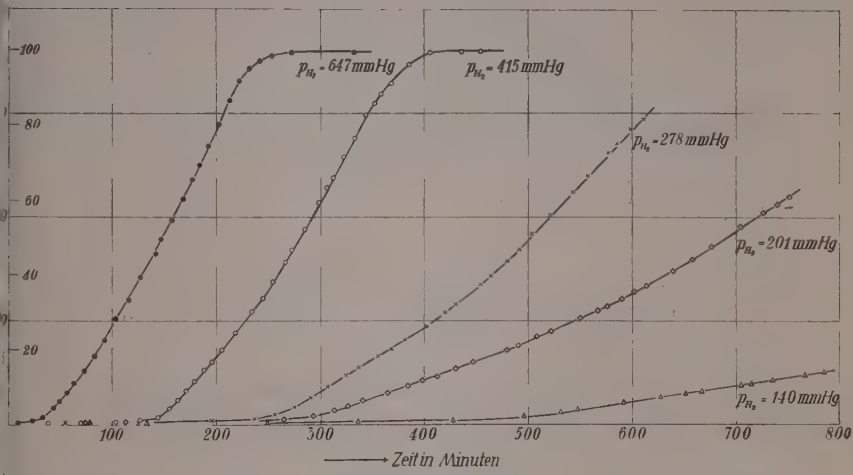


Abb. 2. Zeitlicher Verlauf der Reduktion von Nickeloxyd in Abhängigkeit vom Wasserstoffpartialdruck bei 300° C (p_{H_2O} = 0,50 mm *Hg* blieb konstant).

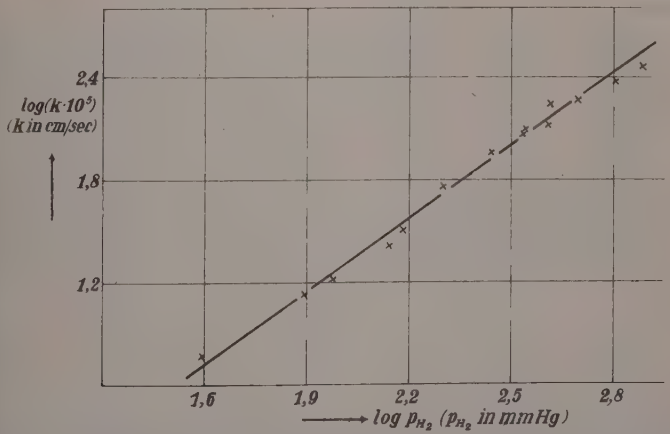


Abb. 3. Abhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeitskonstanten des *NiO* vom Wasserstoffpartialdruck bei 300° C und p_{H_2O} = 0,50 mm *Hg*.

wahrscheinlich auf eine Vergrößerung der wahren Oberfläche bzw. der Grenzfläche Ni/NiO zurückzuführen ist. Aus dem Anstieg der Geraden wurde jeweils die Geschwindigkeitskonstante k (in $cm^3/cm^2 \cdot sec = cm\ sec^{-1}$) ermittelt. Als „Induktionsperiode" wurde folgender Wert genommen: Der erste Teil der Umsatz-Zeitkurve, der nahezu parallel zur Abszisse verläuft, wurde geradlinig verlängert, desgleichen der erste geradlinig ansteigende Teil der Kurve nach unten. Die Projektion des Schnittpunktes auf die Abszisse lieferte unmittelbar den Wert der Induktionsperiode. Diese Definition der Induktionsperiode trägt rein formalen Charakter, liefert aber gut vergleichbare Zahlenwerte.

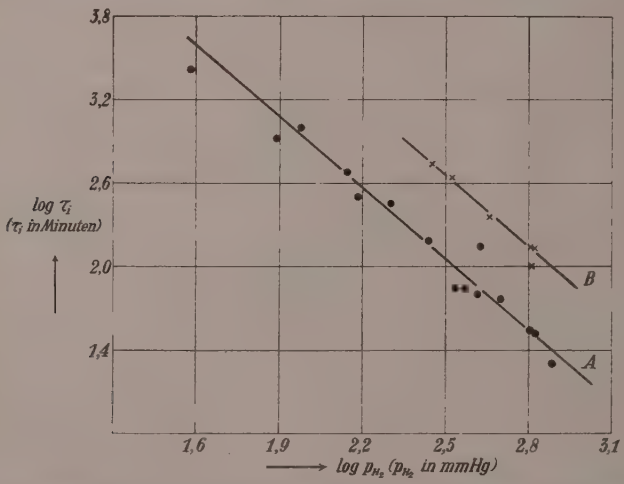


Abb. 4. Abhängigkeit der Induktionsperiode vom Wasserstoffpartialdruck bei 300° C (Gerade A: $p_{H_2O} = 0{,}50$ und Gerade B: $p_{H_2O} = 4{,}30$ mm Hg).

In Abb. 3 ist in doppelt logarithmischer Darstellung die Abhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeit vom Wasserstoffpartialdruck zusammengestellt. Die Meßwerte streuen um eine Gerade, deren Neigung 1,5 beträgt. Es ergibt sich also eine Beziehung:

$$k \sim p_{H_2}^{3/2}. \tag{1}$$

Im Gegensatz zu diesem Ergebnis fand Parravano[5] in einem Wasserstoffdruckbereich von 200—500 mm Hg eine lineare Abhängigkeit vom Wasserstoffpartialdruck. Dieser abweichende Befund veranlaßt zur Annahme, daß in dem relativ engen Druckbereich, den Parravano untersuchte, nur ein lineare Abhängigkeit vorgetäuscht wird. Unsere

Messungen erstrecken sich dagegen über einen wesentlich größeren Meßbereich von 40—760 mm Hg. Die k-Werte ließen sich auf ca. $\pm$ 5% reproduzieren.

Aus Abb. 4, ebenfalls in doppelt logarithmischer Auftragung, ergibt sich die Abhängigkeit der Induktionsperiode τ_i vom Wasserstoffpartialdruck zu:

$$\tau_i \sim p_{H_2}^{-3/2}. \tag{2}$$

Die Streuung der Meßwerte ist hier bedeutend größer und die τ_i-Werte ließen sich nur auf ca. 10—15% reproduzieren. Da die Länge der

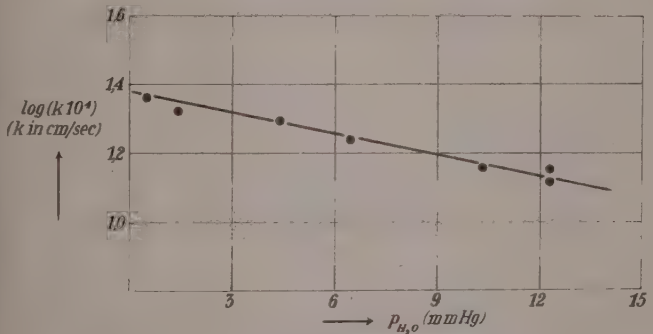


Abb. 5. Einfluß des Wasserdampfdruckes auf die Reduktionsgeschwindigkeit von NiO bei 300° C ($p_{H_2} = 650$ mm Hg).

Induktionsperiode von der „Vorbehandlung" der Oxydproben abhängig ist (s. Kap. III. 3), muß daher beachtet werden, daß die Beziehung (2) nur gilt, wenn die Oxydproben vor der Reduktion nur kurzfristig bei der Reduktionstemperatur unter Hochvakuum gehalten werden. Allgemein wurde so verfahren, daß die Proben in den aufgeheizten Ofen eingeschoben und sofort auf Hochvakuum gepumpt wurde ($< 10^{-4}$ mm Hg). Nach 5 Minuten wurde dann Wasserstoff eingelassen.

In den Abb. 5 und 6 sind die Ergebnisse über die Abhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeit und Induktionsperiode vom Wasserdampfdruck wiedergegeben. Für die Abhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeit ergibt sich aus Abb. 5

$$\log k = A - B \cdot p_{H_2O} \tag{3}$$

(A und B sind Konstanten). Entsprechend folgt für die Induktionsperiode aus Abb. 6, Kurve A

$$\tau_i = C \cdot \log p_{H_2O} + D. \tag{4}$$

Diese Beziehung (4) gilt ebenfalls nur, wenn die Proben vor der Reduktion nur kurzfristig unter Hochvakuum gehalten werden.

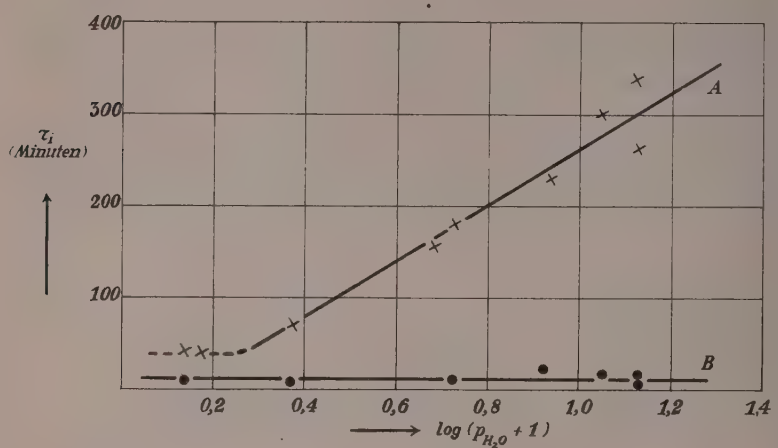


Abb. 6. Einfluß des Wasserdampfdruckes und der Vorbehandlung auf die Induktionsperiode des *NiO* bei 300° C und $p_{H_2} = 650$ mm *Hg*). (Kurve A: *NiO*-Probe 5 Minuten bei 300° C und Kurve B: *NiO*-Probe 2 Stunden bei 600° C im Hochvakuum getempert.)

III. 2 Temperaturabhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeit.

Es wurde die Temperaturabhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeit in einem Temperaturbereich von 270°—360° C bei zwei verschiedenen Wasserstoffpartialdrucken bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 7 graphisch dargestellt. Bei einem Wasserstoffpartialdruck von 650 mm Hg beträgt die Aktivierungsenergie 23 kcal. Bei einem Wasserstoffpartialdruck von 250 mm Hg zeigt die log k — $1/T$-Gerade einen Knickpunkt bei ca. 310° C. Oberhalb 310° C ergibt sich die Aktivierungsenergie aus der Neigung zu ca. 16 kcal. und unterhalb dieser Temperatur beträgt der Wert nur noch ca. 7—8 kcal. Man erhält also das bemerkenswerte Resultat, daß die Aktivierungsenergie eine Funktion des Wasserstoffpartialdrucks ist und mit fallendem Wasserstoffdruck — also abnehmender Wasserstoffbelegungsdichte der *NiO*-Oberfläche — abnimmt.

III. 3 Einfluß der „Vorbehandlung" auf die Induktionsperiode.

Die schlechte Reproduzierbarkeit der Induktionsperioden trotz völlig gleicher Herstellungsbedingungen der *NiO*-Proben und gleicher Reduktionsbedingungen veranlaßte uns, einmal den Einfluß einer unterschiedlichen „Vorbehandlung" der Oxydproben näher zu untersuchen. Unsere Ansicht, daß eine unterschiedliche „Sauerstoffbelegung"

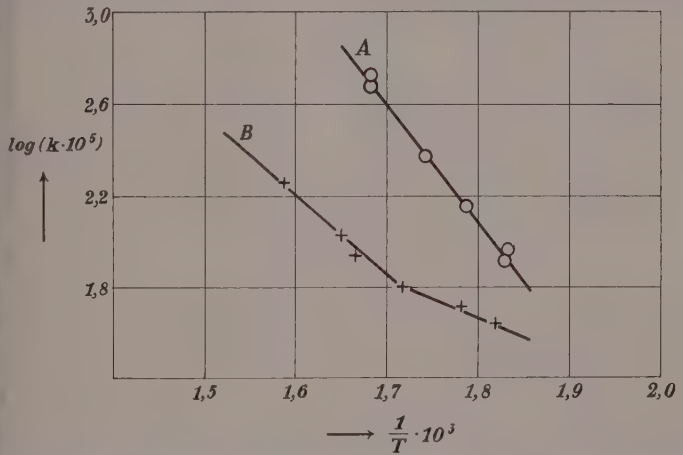


Abb. 7. Temperaturabhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeit.
Kurve A: $p_{H_2} = 650$ mm Hg; $p_{H_2O} = 0{,}50$ mm Hg.
Kurve B: $p_{H_2} = 250$ mm Hg; $p_{H_2O} = 0{,}50$ mm Hg.

der *NiO*-Proben die differierenden Werte der Induktionsperiode verursachen könnte, wurde vor allem durch Leitfähigkeitsmessungen bestärkt. An *NiO*-Sinterkörpern, die schnell in Luft von Zimmertemperatur auf 300° C erhitzt wurden, konnte nach Erreichen der Endtemperatur noch über einen Zeitraum von mehreren Stunden eine Leitfähigkeitszunahme beobachtet werden, die nur durch eine Chemisorption von Sauerstoff oder durch Gittereinbau chemisorbierter Sauerstoffionen erklärt werden kann, indem die an Defektelektronen angereicherte oberflächennahe Zone sich weiter ins Kristallinnere ausdehnt. Wir haben daraufhin die Proben bei gleichbleibenden Reduktionsbedingungen vor der Reduktion verschieden lange Zeiten bei unterschiedlichen Temperaturen in Luft und im Hochvakuum getempert. Dadurch sollte erreicht werden, daß die Proben bei Einlaß von Wasserstoff eine unterschiedliche „Sauerstoffbelegung" aufweisen. Einige typische Ergebnisse sind in Abb. 8 zusammengestellt. Um zunächst eine weitere

Sauerstoffaufnahme weitgehend zu verhindern, wurden die Proben rasch in den aufgeheizten Ofen eingehängt und anschließend sofort auf Hochvakuum gepumpt ($< 10^{-4}$ mm Hg). Ohne Einfluß auf die Induktionsperiode ist ein 1,5 oder 30 Minuten langes Tempern im Hochvakuum bei 300° C (Abb. 8, Kurve I). Auch ein Abpumpen auf nur

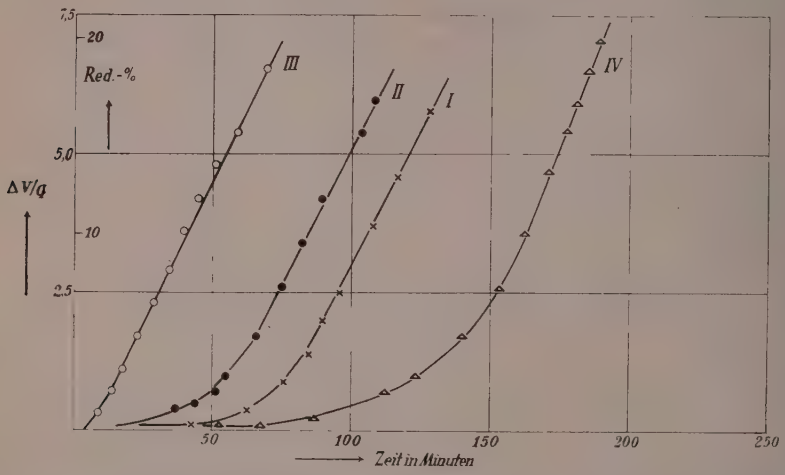


Abb. 8. Einfluß einer unterschiedlichen Vorbehandlung der NiO-Proben auf die Induktionsperiode bei gleichen Reduktionsbedingungen ($p_{H_2} = 300$ mm Hg; $p_{H_2O} = 0{,}50$ mm Hg; $T = 300°$ C).
Probe I: 5 Minuten bei 300° C im Hochvakuum getempert
Probe II: 5 Stunden bei 300° C „ „ „
Probe III: 2 Stunden bei 450° C „ „ „
Probe IV: etwa 12 Stunden bei 300° C in Luft und anschließend 5 Minuten bei 300° C im Hochvakuum getempert.

0,1 mm Hg bewirkt praktisch keine Änderung. Tempert man dagegen die Probe ca. 5 Stunden im Hochvakuum bei 300° C, so tritt deutlich eine Abnahme der Induktionsperiode ein (Kurve II). Ein 1-stündiges Tempern im Hochvakuum bei 450° C statt 300° C führt zu einer starken Verkürzung auf 10—20 Minuten (Kurve III). Ein längeres Abpumpen bei derselben oder noch höheren Temperaturen (bis 600° C) bewirkt keine weitere Verkürzung der Induktionsperiode. Durch eine derartige 2-stündige Hochvakuumbehandlung bei 600° C läßt sich auch die Induktionsperiode, die bei einem Wasserstoffdruck von 60 mm Hg ca. 18 Stunden beträgt, auf ca. 20—30 Minuten erniedrigen, d. h. die Induktionsperiode ist nach dieser Vorbehandlung unabhängig vom Wasserstoffpartialdruck geworden. Auch die Abhängigkeit der Induktions-

periode vom Wasserdampfdruck läßt sich durch eine derartige Hochvakuumbehandlung beseitigen und man erhält dann die Kurve B der Abb. 6. Erhöht man dagegen die „Sauerstoffbelegung" des *NiO*, indem man die Probe über Nacht bei 300° C in Luft tempert, so wird dadurch auch die Induktionsperiode verlängert (Abb. 8, Kure IV).

Es sei hier noch einmal darauf hingewiesen, daß die Beziehungen (2) und (4) nur dann Gültigkeit haben, wenn die Oxydproben vor der Reduktion nicht längere Zeit bei Temperaturen oberhalb 300° C im Hochvakuum getempert werden.

Die Reduktionsgeschwindigkeit ist praktisch unabhängig von der Vorbehandlung. Es sei aber noch erwähnt, daß die Umsatz-Zeit-Kurve, die an im Hochvakuum bei Temperaturen $> 300°$ C getemperten Oxydproben erhalten wurden, sofort linear ansteigen, während Proben mit großer Sauerstoffbelegung vor dem Erreichen eines zeitlich konstanten Umsatzes erst ein Gebiet allmählich zunehmender Reduktionsgeschwindigkeit durchlaufen (s. Abb. 8).

III.4 Änderung der Reduktionsgeschwindigkeit und Induktionsperiode bei Zusatz von Fremdoxyden.

Im Gegensatz zu PARRAVANO, der *NiO* mit Fremdoxydzusätzen von 1 Mol % und größer untersuchte, haben wir den Einfluß kleinerer Zusätze (0,1 — 1,0 Mol %) untersucht. Die Ergebnisse sind in den Abb. 9 bis 11 zusammenfassend dargestellt. Bereits PARRAVANO[5] wies darauf hin, daß die Reduktion der NiO-Cr_2O_3-Mischphasen nur am Anfang einem linearen Zeitgesetz gehorcht, um dann in ein — nach seiner Interpretation — parabolisches Zeitgesetz überzugehen. Wir konnten diese Beobachtung qualitativ bestätigen, nur folgt der zweite Teil der Reduktion nach unseren Beobachtungen keinem parabolischen Zeitgesetz. Verfolgt man die Reduktion über einen Zeitraum von 10—14 Stunden, so findet man, daß sich der zweite Teil der Umsatz-Zeit-Kurven (s. Abb. 9) weder durch eine Potenzfunktion noch durch eine e-Funktion darstellen läßt. Man gewinnt vielmehr den Eindruck, daß sich nach einem Übergangsgebiet wieder eine nahezu zeitlich konstante Reduktionsgeschwindigkeit mit einer um ca. eine Zehnerpotenz kleineren Geschwindigkeitskonstanten einstellt. Ferner beobachtet man, daß mit steigendem Cr_2O_3-Gehalt der Übergang zu einem anderen Zeitgesetz bzw. zu anderen Geschwindigkeitskonstanten bereits bei niedrigeren Reduktionsgraden eintritt. Diese letzte Beobachtung legt die Ansicht nahe, daß durch Chromoxydzusatz eine Art „Blockierung der Oberfläche" eintritt. Eine derartige Blockierung — zumindest teilweise —

erscheint durchaus diskutabel, wenn man bedenkt, daß Chromoxyd nicht durch Wasserstoff reduziert werden kann. Mit fortschreitender Reduktion des Ni muß demzufolge Cr_2O_3 an der Phasengrenze Ni/NiO angereichert werden. Eine derartige Anreicherung wird naturgemäß bei höheren Cr_2O_3-Gehalten frühzeitiger einsetzen und so auch eher eine Abnahme der Reduktionsgeschwindigkeit verursachen, was auch tatsächlich aus den Beobachtungen von Parravano und von uns hervorgeht.

Als weitere Möglichkeit bliebe noch eine Reaktionshemmung durch eine vorliegende oder sich während der Reduktion ausbildende Spinellphase zu erwägen. Mit einer derartigen Möglichkeit dürfte erst bei größeren Cr_2O_3-Zusätzen zu rechnen sein, jedenfalls tritt nach röntgenographischen Untersuchungen von Parravano[5] bei Zusätzen bis

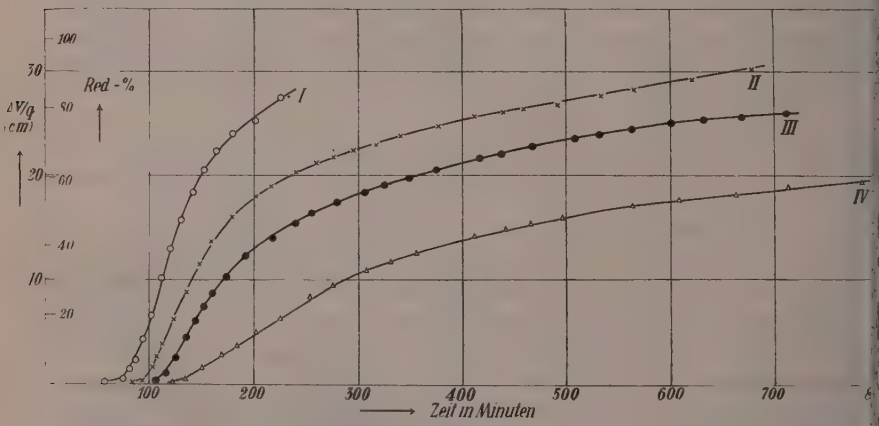


Abb. 9. Zeitlicher Verlauf der Reduktion von NiO—Cr_2O_3-Mischphasen bei 300° C ($p_{H_2} = 600$ mm Hg; $p_{H_2O} = 4{,}0$ mm Hg).

I. NiO + 0,1 Mol% Cr_2O_3
II. NiO + 0,3 Mol% Cr_2O_3
III. NiO + 0,5 Mol% Cr_2O_3
IV. NiO + 1,0 Mol% Cr_2O_3

1 Mol % Cr_2O_3 keine Spinellphase auf. Erst bei einem Zusatz von 5 Mol % Cr_2O_3 beobachtete er Linien, die dem $NiCr_2O_4$-Spinell zuzuordnen sind. Wie wir noch später zeigen werden, ist der gelöste Cr_2O_3-Anteil für den anfänglichen Verlauf der Reduktion von Bedeutung.

Als Maß für die Reduktionsgeschwindigkeit der NiO-Cr_2O_3-Mischphasen wurde ebenfalls die aus dem ersten geradlinigen Anstieg der Umsatz-Zeit-Kurven berechnete Geschwindigkeitskonstante genommen, da man annehmen darf, daß bei diesen geringen Reduktionsgraden eine Blockierung oder teilweise Blockierung der Oberfläche noch nicht nennenswert eingetreten ist. Es möge noch besonders hervorgehoben

werden, daß die so ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der NiO-Cr_2O_3-Mischphasen nur für das Anfangsstadium der Reduktion gelten und keine Berechnung des zeitlichen Endpunktes ermöglichen, denn während eine ca. 0,3 mm dicke NiO-Probe bei 300° C und 600 mm Hg Wasserstoffdruck bereits nach ungefähr 4 Stunden völlig zu metallischen Nickel reduziert ist, beträgt unter gleichen Bedingungen bei einer NiO-Mischphase mit 0,5 Mol % Cr_2O_3 der Reduktionsgrad nach 12 Stunden erst ca. 80%, obgleich die Reduktionsgeschwindigkeit der NiO-Cr_2O_3-Mischphase in der ersten Reduktionsperiode etwa um den Faktor 1,6 größer ist als die des reinen NiO.

Für die vorliegende Problemstellung ist aber gerade ein Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der ersten Reduktionsphase von Interesse, da nur diese Werte zu Schlüssen auf einen Zusammenhang zwischen Reduktionsgeschwindigkeit und Nickelionenleerstellen- bzw. Elektronendefektstellenkonzentration berechtigen.

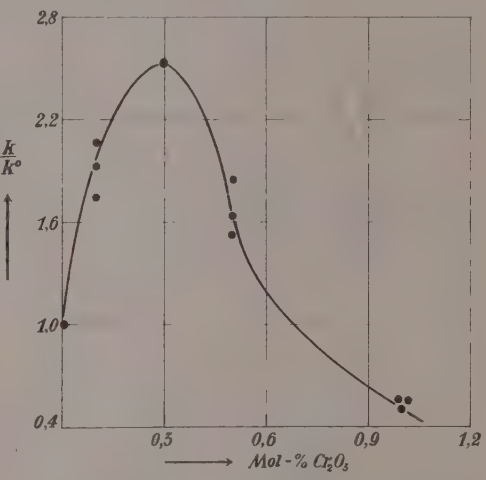


Abb. 10. Änderung der Reduktionsgeschwindigkeit des NiO bei Zusatz von Cr_2O_3 ($T = 300°$ C; $p_{H_2} = 400$ und $p_{H_2O} = 0{,}50$ mm Hg).

Ein Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der NiO-Cr_2O_3-Mischphasen mit denen des reinen NiO (s. Abb. 10) ergibt bei Zusätzen von 0,1 bis 0,5 Mol % Cr_2O_3 eine Erhöhung der Reduktionsgeschwindigkeit um den Faktor 2—3, während ein Zusatz von 1.0 Mol % Cr_2O_3 bereits eine Abnahme der Reduktionsgeschwindigkeit bewirkt. Die Reduktionsgeschwindigkeit durchläuft bei 0,3 Mol % Cr_2O_3 ein Maximum. Ganz ähnliche Verhältnisse fand Horn[15] bei der Oxydation von Nickel-Chrom-Legierungen bei 900° C. Die Oxydationsgeschwindigkeit durchläuft ebenfalls ein Maximum, das in diesem Falle bei 6 Atom-% Chrom liegt (Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit des Cr_2O_3 im NiO?)

[15] L. Horn, Z. Metallkunde 40 (1949) 73.

Die Induktionsperiode wird durch Zusatz von Cr_2O_3 verlängert (Abb. 11, Kurve A). Besonders bemerkenswert ist, daß sich die Induktionsperiode durch Tempern im Hochvakuum bei 600° C bedeutend schwerer erniedrigen läßt als am reinen NiO (Abb. 11, Kurve B). Während an reinem NiO die Induktionsperiode nach zweistündigem Tempern im Hochvakuum bei 450° C nur noch 10—15 Minuten beträgt, muß man NiO-Cr_2O_3-Mischphasen ca. 5 Stunden bei 600° C

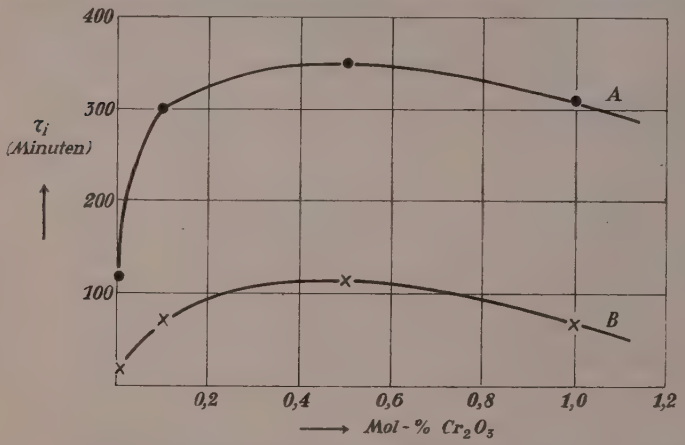


Abb. 11. Änderung der Induktionsperiode bei Zusatz von Cr_2O_3 ($T = 300°$ C; $p_{H_2} = 400$ und $p_{H_2O} = 0{,}50$ mm Hg).
Kurve A: Proben 5 Minuten bei 300° C im Hochvakuum getempert
Kurve B: Proben 2 Stunden bei 600° C im Hochvakuum getempert

tempern, um dieselbe Restinduktionsperiode von 10—15 Minuten zu erreichen.

Ein Zusatz von 1 Mol % Li_2O verursacht keine wesentliche Änderung der Länge der Induktionsperiode. Sie läßt sich genau wie bei reinem NiO relativ leicht durch Tempern im Hochvakuum erniedrigen.

Über die Änderung der Reduktionsgeschwindigkeit bei Zusatz von Li_2O können keine quantitativen Aussagen gemacht werden, da diese Versuche an Oxydpulvern durchgeführt wurden und für vergleichende Messungen die Kenntnis der Oberfläche pro Gramm Oxyd erforderlich wäre. Eine Oberflächenbestimmung war aber aus äußeren Gründen nicht möglich. Wir haben jedoch den Eindruck, daß die Reduktionsgeschwindigkeit durch Zusatz von Li_2O erniedrigt wird. Dieses Ergebnis steht auch im Einklang mit den Beobachtungen von Pararvano[5].

III.5 Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen.

Um einen weiteren Einblick in die maßgeblichen Vorgänge während der Induktionsperiode zu gewinnen, haben wir ähnlich wie GARNER und Mitarbeiter[2] am Kupferoxyd die Widerstandsänderung von *NiO*-Sinterkörpern während der Induktionsperiode verfolgt. Die wichtigsten Ergebnisse sind in Abb. 12 dargestellt. Geht man von einem Widerstand der Pastille in Luft von 1 Atm. und 300° C aus und pumpt auf Hochvakuum, so nimmt der Widerstand zu, da eine Sauerstoffdesorption nach

$$O^{-}_{(chem)} + \oplus = \tfrac{1}{2} O_2^{(g)} \qquad (5)$$

zu einer Abnahme der Elektronendefektstellenkonzentration in oberflächennahen Bezirken („Randschicht") führt. Daß diese Verminderung der Elektronendefektstellenkonzentration bei dieser Temperatur auf die Randschicht beschränkt bleibt, wird im folgenden noch diskutiert. Nach einigen Stunden wird ein nahezu konstanter Wert erhalten, der um etwa eine Zehnerpotenz höher liegt als der entsprechende Widerstandswert in Luft. Läßt man jetzt Wasserstoff in die Apparatur einströmen, so tritt ein weiterer rascher Widerstandsanstieg ein. Der Widerstand nimmt dann nach Durcheilen eines Maxi-

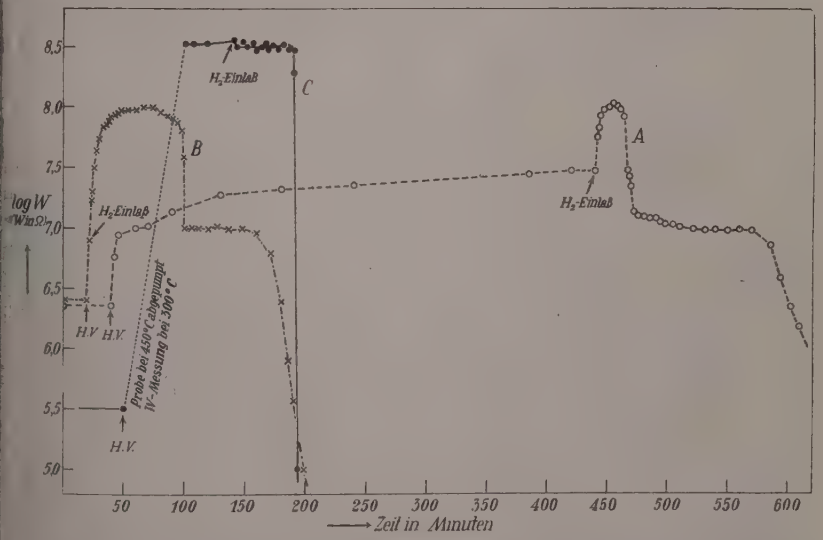


Abb. 12. Zeitlicher Verlauf des Widerstandes von *NiO*-Sinterkörpern bei 300° C während des Evakuierens und der Einwirkung von Wasserstoff nach unterschiedlicher Vorbehandlung der *NiO*-Sinterkörper.

mums wieder etwas ab und bleibt dann für einen längeren Zeitraum konstant. Erst die einsetzende Reduktion bewirkt einen weiteren steilen Widerstandsabfall, da die gebildeten metallischen Nickelkeime Teile der *NiO*-Oberfläche kurz schließen (Abb. 12, Kurve A).

Ein ähnlicher Kurvenzug wird erhalten, wenn man die Einstellung des Hochvakuumwiderstandes nicht erst abwartet, sondern nach dem Abpumpen der überstehenden Luft sofort Wasserstoff einläßt (Abb. 12, Kurve B). Bei nahezu gleichen Widerstandswerten in Luft liegen auch die Widerstandswerte des Maximums und des dann folgenden geradlinigen Teiles der Widerstands-Zeit-Kurven in der gleichen Größenordnung.

Hält man dagegen die Pastille einige Stunden bei 450° C unter Hochvakuum, kühlt auf 300° C ab, so beträgt jetzt die Widerstandsänderung etwa 3 Zehnerpotenzen. Nach dem Einlassen von Wasserstoff tritt jetzt keine weitere Widerstandsänderung auf, er bleibt jetzt bis zur bald einsetzenden Reduktion nahezu konstant. Das Einsetzen der Reduktion wird hier durch einen steilen Widerstandsabfall beobachtbar (Abb. 12, Kurve C).

IV. Diskussion der Versuchsergebnisse.

IV.1 Induktionsperiode.

Zunächst wollen wir die Frage klären, welcher Teilvorgang die Länge der Induktionsperiode — also die Zeit bis zur Keimbildung — bestimmt. Sieht man von einer Sauerstoffdesorption ab, so wird nach einer physikalischen Adsorption stets die Chemisorption des Wasserstoffs unter Elektronenaustausch mit dem Halbleiter — in unserem Falle dem Nickeloxyd — die Primärreaktion sein, was aus den Leitfähigkeitsmessungen nahegelegt wird. Entsprechend der Chemisorption von Wasserstoff:

$$\tfrac{1}{2}\, H_2^{(g)} + \oplus = H^+_{(chem)} \qquad (6)$$

wird die Zahl der Elektronendefektstellen innerhalb der Randschicht verringert. Das Auftreten eines Maximums und der Wiederanstieg der Leitfähigkeit könnte dahingehend verstanden werden, daß es mit steigender Abnahme der Elektronendefektstellen innerhalb der Randschicht gemäß Gl. (6) zu einem Auftreten freier Elektronen kommt, die durch weitere Chemisorption von Wasserstoff nach:

$$\tfrac{1}{2}\, H_2^{(g)} = H^+_{(chem)} + \ominus \qquad (7)$$

gebildet werden könnten. Eine derartige „Inversion" der Elektronenstörstellen, die im Halbleiter an der Phasengrenze Halbleiter/Metall bereits früher von Schottky[16] diskutiert worden ist, müßte allerdings

[16] W. Schottky, Forschungen u. Fortschritte **26** (1950) 3. Sonderheft, S. 10.

durch weitere geeignete Versuche sichergestellt werden. Es sei aber noch darauf hingewiesen, daß z. B. für das Cu_2O, das normalerweise wie das NiO ebenfalls ein Defekthalbleiter ist, nach Hall-Effekt-messungen von SCHOTTKY und WAIBEL[17] und Thermokraftmessungen von MÜSER und SCHILLING[18] ein ähnlicher Übergang zu einem Überschußhalbleiter (Inversion) unter geeigneten Versuchsbedingungen sehr wahrscheinlich gemacht werden konnte.

Zur Frage, wann eine Nickel-Keimbildung eintreten kann, wäre festzustellen, daß hierzu das Vernichten der Elektronendefektstellen allein nicht genügen kann, wenn nicht auch gleichzeitig die Zahl der Nickelionenleerstellen vermindert wird.

Entsprechend thermodynamischen Gleichgewichtsbetrachtungen muß die Reaktion

$$H_2^{(g)} + (Ni\square'' + 2\oplus)^{(R)} + NiO \rightleftharpoons H_2O \tag{8a}$$

bzw.

$$H_2^{(g)} + Ni\square''^{(R)} + NiO \rightleftharpoons H_2O + 2\ominus \tag{8b}$$

(der Index (R) rechts oben soll andeuten, daß die Vorgänge auf oberflächennahe Bezirke — Randschicht — beschränkt bleiben) solange unter Vernichtung von Nickelionenleerstellen ablaufen, bis das chemische Potential des Nickels in der Randschicht der NiO-Phase ($\mu_{Ni}^{(R)}$) gleich ist dem des Ni-Keimes ($\mu_{Ni}^{(K)}$), also

$$\mu_{Ni}^{(R)} = \mu_{Ni}^{(K)}. \tag{9}$$

Ganz unabhängig von der Möglichkeit der Bildung einer „Inversionsrandschicht" kommt einer der sich aus Gl. (8) ergebenden zwei Teilvorgänge als geschwindigkeitsbestimmend für die Induktionsperiode in Betracht. Entweder kann das Vernichten der Elektronendefektstellen oder die Verminderung der Nickelionenleerstellenkonzentration zeitbestimmend sein. Wie man jedoch aus den Leitfähigkeitsmessungen schließen darf, ist das Vernichten der Elektronendefektstellen (Chemisorption des Wasserstoffs) sicher rasch und nicht der zeitbestimmende Vorgang der Induktionsperiode. Das Auftreten eines zeitlich konstanten Widerstandswertes deutet vielmehr darauf hin, daß in dieser Reaktionsperiode im wesentlichen Nickelionenleerstellen vernichtet werden, während die Zahl der Elektronenstörstellen, die die Größe des Widerstandswertes bestimmt, nicht mehr merklich geändert wird, weil sie ihren für die Ni-Keimbildung erforderlichen maximalen Wert bereits erreicht hat.

[17] W. SCHOTTKY und F. WAIBEL, Physik. Z. **34** (1933) 858; **36** (1935) 912.
[18] H. MÜSER und H. SCHILLING, Z. Naturforsch. **7a** (1952) 211.

Wenn diese Annahme zu Recht besteht, dann sollte eine Erhöhung der Nickelionenleerstellenkonzentration, die sich durch Einbau von Cr_2O_3 gemäß

$$Cr_2O_3 = 2\,Cr\,\bullet\cdot\,(Ni) + Ni\square'' + 3\,NiO \qquad (10)$$

erreichen läßt[9], auch eine Verlängerung der Induktionsperiode bewirken, was auch, wie bereits in Kap. III.4 mitgeteilt, beobachtet wurde. Entsprechend sollte eine Verminderung der Nickelionenleerstellenkonzentration, die sich durch den Einbau von Li_2O gemäß

$$Li_2O + Ni\square'' = 2\,Li\,\bullet'\,(Ni) + NiO \qquad (11)$$

erreichen läßt[9], auch eine Verkürzung der Induktionsperiode bewirken. Die von uns durchgeführten Messungen der Reduktion eines Gemisches von NiO + 1 Mol% Li_2O ergaben keine nennenswerte Änderung der Induktionsperiode. Diese Beobachtung, die im Widerspruch zu unseren Überlegungen zu stehen scheint, läßt eine andere interessante Deutungsmöglichkeit zu. Durch den Einbau von Li_2O tritt aus Elektroneutralitätsgründen neben der Abnahme der Nickelionenleerstellenkonzentration gleichzeitig eine Erhöhung der Zahl der Elektronendefektstellen ein[9]. Dies kann nun zur Folge haben, daß bei einer bestimmten Li_2O-Konzentration ein Wechsel der zeitbestimmenden Vorgänge eintritt, in dem oberhalb dieser „kritischen" Li_2O-Konzentration nicht mehr das „Zustopfen" der ohnehin nur noch in geringer Konzentration vorliegenden Nickelionenleerstellen zeitbestimmend ist, sondern das „Vernichten" der Elektronendefektstellen. Das würde bedeuten, daß die Keimbildung aus „Mangel an Elektronen" hinausgezögert wird. Einen ähnlichen Wechsel der zeitbestimmenden Vorgänge konnten Hauffe, Glang und Engell[19] beim katalytischen N_2O-Zerfall gerade am System NiO—Li_2O sehr wahrscheinlich machen. Während bei geringer Li_2O-Konzentration der Vorgang der Sauerstoffdesorption als zeitbestimmend angesehen wurde, wird bei größerer Li_2O-Konzentration ($> 0{,}5$ Mol% Li_2O) wegen des starken Anstieges der Elektronendefektstellenkonzentration der Vorgang der Chemisorption ebenfalls aus „Mangel an Elektronen" sowohl energetisch als auch mengenmäßig derart ungünstig, daß er zum langsamsten Teilvorgang wird. Sollten bei der Reduktion ähnliche Verhältnisse auftreten, so müßte die Induktionsperiode mit ansteigender Li_2O-Konzentration ein Minimum durchlaufen. Ein derartiger Wechsel der zeitbestimmenden Vorgänge wäre auch bei der Messung des elektrischen

[19] K. Hauffe, R. Glang und H. J. Engell, Z. physik. Chem. 201 (1952) 223.

Widerstandes während der Induktionsperiode aus der Widerstands-Zeit-Kurve zu bemerken. Leider konnten derartige Messungen aus äußeren Gründen nicht mehr durchgeführt werden.

Unter diesen Gesichtspunkten läßt sich unter Berücksichtigung der Randschichttheorie der Chemisorption von Engell und Hauffe[11] der Einfluß der „Vorbehandlung" auf die Induktionsperiode ebenfalls verstehen. Hier ist zunächst zu klären, welchen Einfluß ein Tempern im Hochvakuum auf die Störstellenverteilung innerhalb der *NiO*-Kristallite hat. Eine Sauerstoffdesorption nach Gl. (5) und ein teilweiser Ausbau von Gittersauerstoff wird zur Ausbildung einer Verarmungsrandschicht[12] führen. Als Folge des dadurch bedingten Diffusionspotentials werden jetzt auch Nickelionenleerstellen zur Oberfläche abwandern (gleichbedeutend mit einem Feldtransport von Nickelionen über Leerstellen in umgekehrter Richtung). Längeres Tempern im Hochvakuum wird also zu einer Herabsetzung der Nickelionenleerstellenkonzentration innerhalb der Randschicht führen. Eine Erhöhung der Tempertemperatur wird diese Entwicklung naturgemäß begünstigen. Die Länge der Induktionsperiode wird also vor allem durch die bei der Wasserstoffzugabe noch vorhandene Nickelionenleerstellenkonzentration innerhalb der Randschicht bestimmt sein.

Daß die Länge einer Induktionsperiode in Beziehung zur Fehlstellenkonzentration stehen kann, geht z. B. auch aus den Untersuchungen von Gulbransen und Ruka[20] sowie Chaudron und Benard[21] über den Zerfall des Wüstits in Magnetit und Eisen unterhalb 570° C hervor. Die Autoren finden qualitativ übereinstimmend, daß die Unterkühlung bzw. die Induktionsperiode eine Funktion der Ausgangszusammensetzung des *FeO* ist. Die sauerstoffreichsten Proben (größte Fehlstellenkonzentration) wiesen die längste Induktionsperiode bzw. größte Unterkühlung auf. Hier dürften wahrscheinlich weitgehend ähnliche Verhältnisse vorliegen, d. h. die Länge der Induktionsperiode wird wahrscheinlich ebenfalls vorwiegend durch die Verminderung der Leerstellenkonzentration bestimmt sein.

Wir wollen noch einige Beobachtungen mitteilen, die eindeutig erkennen lassen, daß bei Temperaturen um 300° C mit einer überwiegenden Randschichtbildung im Sinne von Engell und Hauffe[12] zu rechnen ist. Die in Abb. 12 mitgeteilten Ergebnisse aus Leitfähigkeitsmessungen konnten nur an porösen polykristallinen Sinterkörpern er-

[20] E. A. Gulbransen und R. Ruka, Transactions AIME 188 (1950) 1500; J. of Metals (Dez. 1950).

[21] G. Chaudron und J. Benard, Bull. Soc. Chim. France D 88—90 (1949).

halten werden. Ein bei 1200° C durchoxydiertes Nickelblech, an dessen Enden vor der Oxydation zwei *Pt*-Drähte angeschweißt wurden, zeigt bei 300° C keine Sauerstoffdruckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit mehr. Auch in einer Wasserstoffatmosphäre bleibt der Widerstand bis zum Einsetzen der Reduktion konstant. Eine mikroskopische Untersuchung zeigte, daß die Kantenlänge der Kristallite dieser Probe um etwa 3 Zehnerpotenzen größer war als die der Kristallite der Sinterkörper. Ferner ist zu berücksichtigen, daß bei der Oxydation der Metalle in den meisten Fällen porenfreie Oxydschichten erhalten werden. Diese Beobachtung zeigt, daß die Abhängigkeit der Gesamtleitfähigkeit von der Gasatmosphäre bei diesen Temperaturen nur durch die Abhängigkeit der Randschichtleitfähigkeit verursacht wird, deren relativer Anteil zur Gesamtleitfähigkeit im Falle der *NiO*-Folie unmeßbar klein ist.

Eine weitere, diese Zusammenhänge klärende Beobachtung ist in Abb. 13 schematisch dargestellt. Pumpt man einen *NiO*-Sinterkörper bei 300° C auf Hochvakuum und wartet eine „Gleichgewichtseinstellung" ab, so liegt der Hochvakuumwiderstand gegenüber dem in Luft um etwa 1 Zehnerpotenz höher. Ein Lufteinlaß führt nach einigen Stunden wieder auf den Ausgangswiderstand. Pumpt man die Probe bei 450° C einige Stunden ab und mißt dann bei 300° C die Leitfähigkeit, so beträgt jetzt die Widerstandsänderung etwa 3 Zehnerpotenzen. Ein Lufteinlaß bei 300° C führt auch hier wieder auf den Ausgangs-

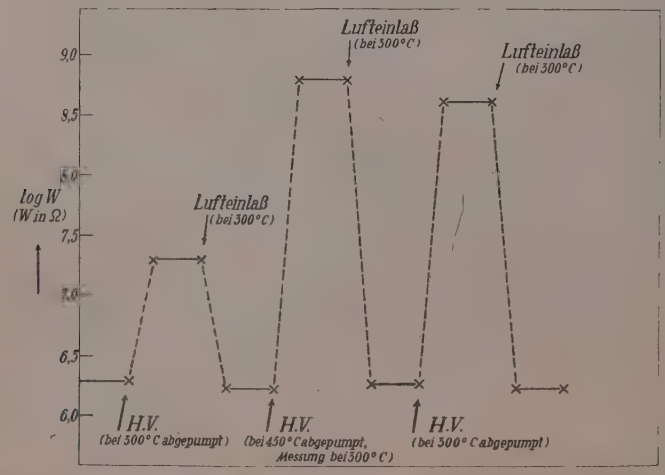


Abb. 13. Widerstand eines *NiO*-Sinterkörpers in Luft und Hochvakuum nach Vorbehandlung bei verschiedenen Temperaturen.

widerstand. Pumpt man nach der 450°-Hochvakuumbehandlung noch einmal bei 300° C ab, so gelangt man zu einem Hochvakuumwiderstand, der vorher nur durch Abpumpen bei 450° C erreicht werden konnte. Die Beobachtung läßt sich offenbar nur so deuten, daß bei den relativ kurzen Versuchszeiten von einigen Stunden bei 300° C praktisch nur eine Änderung der Elektronendefektstellenkonzentration in oberflächennahen Bezirken (Randschicht) eintritt. Beim Abpumpen bei 450° C tritt offenbar auch eine Verminderung der Nickelionenleerstellenkonzentration ein, wodurch ein weiteres Abfließen von Elektronendefektstellen an die Oberfläche und ihre Vernichtung durch Sauerstoffdesorption möglich wird (Randschichtverbreiterung). Hiermit steht auch im Einklang, daß sich diese „Aktivierung" durch Tempern in Luft bei Temperaturen um 500 bis 600° C wieder beseitigen läßt, weil durch diese Behandlung die Konzentration der Nickelionenleerstellen innerhalb der Randschicht wieder erhöht wird.

Alle diese Beobachtungen bestätigen die Richtigkeit der Annahme, daß sich bei der Reduktion bei 300° C die maßgeblichen Vorgänge der Induktionsperiode nur in einer sehr schmalen oberflächennahen Randschicht abspielen. Weiter wird hierdurch bestätigt, daß ein der Reduktion vorangehendes Tempern im Hochvakuum bei Temperaturen um 400 bis 600° C die Nickelionenleerstellenkonzentration vermindert. Dadurch wird weiterhin unsere Annahme gestützt, daß die Länge der Induktionsperiode durch die Verminderung der Nickelionenleerstellenkonzentration maßgeblich bestimmt wird. Allerdings ist es zur Zeit noch nicht möglich, die Zusammenhänge zwischen Länge der Induktionsperiode und Wasserstoffpartialdruck bzw. Wasserdampfpartialdruck quantitativ zu deuten.

IV. 2 Reaktionsablauf der Reduktion.

In Abb. 8 fällt auf, daß die Umsatz-Zeit-Kurven mit großer Induktionsperiode, also Proben mit großer „Sauerstoffbelegungsdichte" nach der Keimbildung erst ein Gebiet allmählich zunehmender Reduktionsgeschwindigkeit durchlaufen. Dieser Teil der Kurven (z. B. Abb. 8, Kurve IV) läßt sich durch eine Funktion

$$\Delta v/q = \text{const} \cdot t^{1{,}8} \approx \text{const}\, t^2 \qquad (12)$$

darstellen. Ein derartiges Zeitgesetz läßt sich entsprechend den Überlegungen von Mott[22] sowie Moreau, Bardolle und Benard[23] durch die Annahme eines bevorzugten „zweidimensionalen" Wachstums der

[22] N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. A 172 (1939) 325.

[23] J. Moreau, J. Bardolle und J. Benard, Rev. Metallurgie 48 (1951) 3.

am Ende der Induktionsperiode gebildeten Metallkeime deuten. Nimmt man eine zeitlich konstante Zunahme der Radien der kreisförmig gedachten Keime an (dr/dt = const), wie es z. B. von Wishin[24] bei der thermischen Zersetzung des Bariumazids beobachtet wurde, und setzt man die Reduktionsgeschwindigkeit proportional der zeitlichen Zunahme der Kreisinhalte ($k \sim r^2$), so ergibt sich das Zeitgesetz (12). Das würde bedeuten, daß die Metallkeime vorwiegend entlang der Oberfläche wachsen, was verständlich erscheint, wenn man berücksichtigt, daß die *NiO*-Oberfläche eine „Übersättigung" an Elektronen und Nickelionen aufweist und daß bei diesen Temperaturen die Beweglichkeit der *Ni*-Ionen im Innern der *NiO*-Phase bedeutend geringer sein dürfte als die Oberflächenbeweglichkeit. Eine starke Sauerstoffdesorption im Hochvakuum vor der Reduktion hat offenbar zur Folge, daß die Zahl der pro Oberflächeneinheit gebildeten Metallkeime bedeutend größer wird, so daß sich die Oberfläche sehr rasch mit einem dünnen Metallfilm bedeckt. Dies geht auch aus dem steilen Widerstandsabfall der Kurve C, Abb. 12 hervor. Nachdem sämtliche Metallkeime zusammengewachsen sind, schreitet die Reaktionsfront mit konstanter Geschwindigkeit nach innen fort und ergibt das lineare Zeitgesetz (zeitliche Konstanz der Größe der Phasengrenzfläche *Ni*/*NiO*).

Es erhebt sich hier die Frage, ob der gebildete Metallfilm zusammenhängend ist und so eine räumliche Trennung der Reaktionsteilnehmer verursachen würde, wie es z. B. bei der Oxydation der Metalle vorwiegend der Fall ist. Nach Pilling und Bedworth[25] sollte nur dann eine zusammenhängende Deckschicht entstehen, wenn das Molvolumen der neugebildeten Verbindung größer ist als das der Ausgangsverbindung. Diese Regel trifft durchaus nicht immer zu, sondern das Verhältnis der Gitterkonstanten beider Verbindungen, ihre Plastizität und die Beweglichkeit der Gitterbausteine dürften ebenfalls eine wesentliche Rolle spielen. Reduziert man nämlich *NiO* mit Kohlenmonoxyd, so kommt die Reduktion sehr bald wieder zum Stillstand, da die Reaktionspartner durch die Ausbildung einer zusammenhängenden Metallschicht getrennt werden, obgleich das Atomvolumen des Nickels kleiner ist als das Molvolumen des *NiO*. Ähnliches haben Garner, Gray und Stone[2] bei der Reduktion des Kupferoxyds mit *CO* beobachtet. Da Kohlenmonoxyd von den Metallen nicht gelöst wird und die Boudouard-Reaktion bei diesen Temperaturen offenbar

[24] A. Wishin, Proc. Roy. Soc. A 172 (1939) 314.

[25] N. B. Pilling und R. E. Bedworth, J. Inst. Met. 29 (1923) 529.

noch nicht mit merklicher Geschwindigkeit abläuft, kommt die Reduktion praktisch zum Stillstand, da eine Sauerstoffdiffusion durch das Metall von der Phasengrenze NiO/Ni als Folge des herrschenden Gefälles des thermodynamischen Potentials bei diesen Temperaturen noch außerordentlich langsam ist. Ferner scheint neben der geringen Diffusionsgeschwindigkeit offenbar auch die Phasengrenzreaktion stark gehemmt zu sein. Bei höheren Temperaturen ist allerdings als Folge der durch die Boudouard-Reaktion bedingten Aufkohlung der Metalle und der genügend großen Diffusionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffs auch bei Ausbildung eines gasdichten Metallfilms eine weitere Reaktion möglich, wie das besonders bei der Reduktion der Eisenoxyde untersucht worden ist[4, 6].

Bei der Reduktion mit Wasserstoff kann hingegen der Wasserstoff durch das Metall diffundieren und an der Phasengrenze NiO/Ni mit dem Gittersauerstoff zu Wasserdampf reagieren, der, unter hohem Druck eingeschlossen, den Metallfilm zerreißen kann, was durch mikroskopische Untersuchungen bestätigt wurde (siehe Abb. 14). Aus thermodynamischen Daten berechnet sich bei einem Wasserstoffdruck von 1 atü und 300° C — ideales Gleichgewicht vorausgesetzt — der

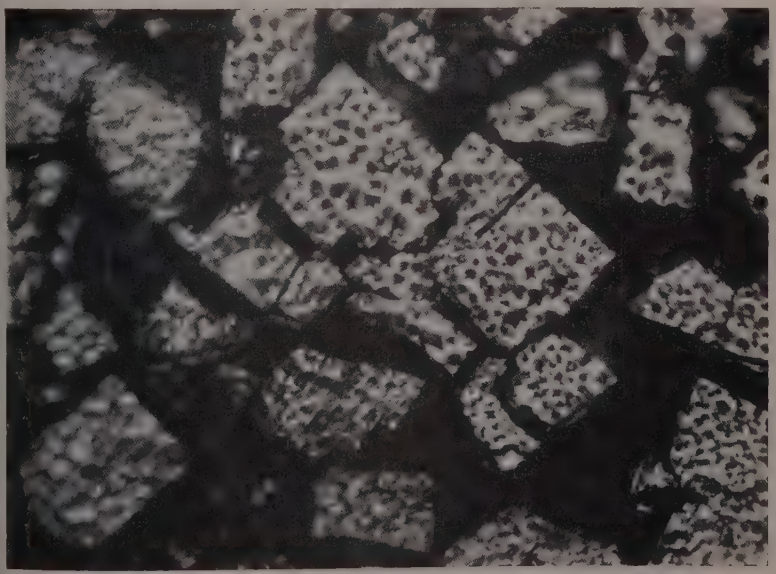


Abb. 14. Oberfläche einer bei 300° C mit Wasserstoff reduzierten NiO-Probe (ungeätzt). 500 : 1.

an der Phasengrenze NiO/Ni maximal mögliche Wasserdampfdruck zu etwa 235 atü. Derartige Drucke dürften ausreichen, um auch stärkere Nickelfilme zu zerreißen.

Der zeitbestimmende Vorgang der eigentlichen Reduktion ist sicher nicht die Diffusion des Wasserstoffs durch Poren oder kompakte Teile des Metallfilmes, da man in diesem Falle kein lineares Zeitgesetz finden würde. Ferner sollte dann die Reduktionsgeschwindigkeit proportional dem Wasserstoffpartialdruck bzw. der Wurzel aus dem Wasserstoffpartialdruck sein.

Vielmehr scheint die Phasengrenzreaktion geschwindigkeitsbestimmend zu sein, entweder der Sauerstoffausbau oder der Übertritt der Metallionen und Elektronen und ihr Einbau in die Metallphase. Wir neigen zu der Ansicht, daß der Sauerstoffausbau rasch gegenüber dem Übertritt der Nickelionen in die Metallphase erfolgt, da bei zeitbestimmendem Sauerstoffausbau keine Kristallwachstumsvorgänge unmittelbar nach der Keimbildung geschwindigkeitsbestimmend sein könnten.

Zusammenfassung.

Es wird die Abhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeit und Induktionsperiode an NiO vom Wasserstoff- und Wasserdampfpartialdruck, der Einfluß der „Vorbehandlung" und des Zusatzes höher- und niederwertiger Oxyde zum NiO untersucht. Ferner werden elektrische Leitfähigkeitsmessungen herangezogen, die den Zeitpunkt der Ni-Keimbildung an NiO-Sinterkörpern erkennen lassen. Die Versuchsergebnisse werden vom Standpunkt der Wagner-Schottkyschen Fehlordnungstheorie und der von Engell und Hauffe entwickelten Randschichttheorie der Chemisorption diskutiert. Als wesentliches Ergebnis wird gefunden, daß die Länge der Induktionsperiode beim NiO und bei NiO-Cr_2O_3-Mischphasen vorwiegend durch die Verminderung der Nickelionenleerstellenkonzentration innerhalb oberflächennaher Bezirke bestimmt wird.

Die am Ende der Induktionsperiode gebildeten Metallkeime wachsen wahrscheinlich vorwiegend entlang der Oberfläche. Eine räumliche Trennung der Reaktionspartner findet im Verlauf der weiteren Reaktion nicht statt, da der entstehende Wasserdampf den Nickelfilm „aufreißt". Die Reduktionsgeschwindigkeit wird deshalb nicht durch Diffusionsvorgänge, sondern durch die Geschwindigkeit der Phasengrenzreaktion bestimmt.

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Humboldt-Universität, Berlin.

Anisotropie der Leitfähigkeit in strömenden Polyphosphatlösungen. I.

Von

U. Schindewolf.

(Mit 4 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 28. 10. 53.)

Strömende Lösungen hochmolekularer Polyphosphate zeigen eine Anisotropie der Leitfähigkeit. In Strömungsrichtung ist die Leitfähigkeit größer, senkrecht dazu kleiner als in einer ruhenden Lösung. Die Stärke dieser Anisotropie hängt von der Strömungsgeschwindigkeit, der Konzentration an Polyphosphat sowie von Fremdelektrolytzusätzen ab.

Die Richtungsabhängigkeit der Leitfähigkeit wird gedeutet durch die Annahme, daß die linearen Polyelektrolytmoleküle im Strömungsfeld ausgerichtet werden und in Achsenrichtung einen kleineren hydrodynamischen Widerstand haben als senkrecht dazu.

Bei der Durchführung der Leitfähigkeitsmessungen an einem sehr hoch polymerisierten Phosphat, dessen Kettenlänge in der Größenordnung von 1000 PO_3-Einheiten lag, fiel auf, daß der Leitfähigkeitswert sich verkleinerte, wenn durch die Lösung Stickstoff perlte oder sie durch einen Rührer in Bewegung versetzt wurde. Sobald sich die Lösung wieder im Ruhezustand befand, stellte sich der alte Wert erneut ein[1].

Um die Beobachtung näher zu untersuchen, wurden die Leitfähigkeiten in einem Glasrohr (Länge 50 cm, Durchmesser 1 cm) gemessen, in das zwei

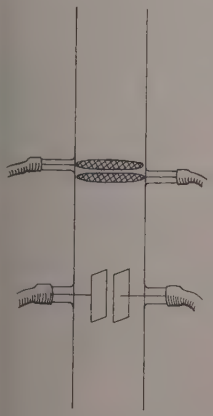


Abb. 1. Anordnung der Elektrodenpaare zum Nachweis der Anisotropie der Leitfähigkeit. Glasrohr, Durchmesser 1 cm. Oben: Netzelektrode aus Platin zur Messung in Strömungsrichtung, unten: Elektroden aus Platinblech zur Messung senkrecht zur Strömungsrichtung.

[1] U. Schindewolf, Naturwissenschaften 40 (1953) 435.

Elektrodenpaare eingeschmolzen waren. Ein Elektrodenpaar bestand aus zwei feinen Platindrahtnetzen, die in 5 mm Abstand voneinander senkrecht zur Rohrachse angebracht waren und den ganzen Rohrquerschnitt ausfüllten (siehe Abb. 1). Die Platinplatten des zweiten Elektrodenpaares standen parallel zur Rohrachse, ihr Abstand betrug etwa 3 mm. Unterhalb der Elektroden befand sich ein Hahn mit

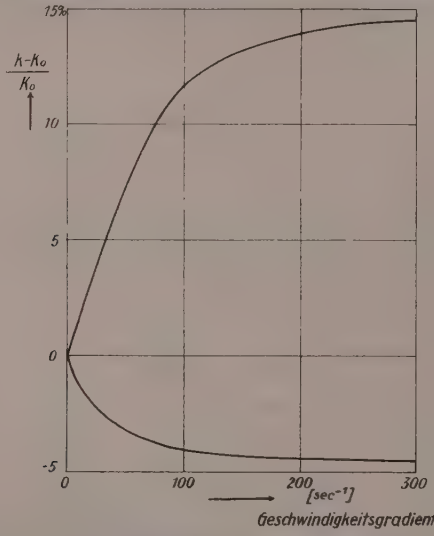


Abb. 2. Abhängigkeit der Leitfähigkeitsänderung eines Polyphosphates (Ordinate) von der Strömungsgeschwindigkeit bzw. dem mittleren Geschwindigkeitsgradienten (Abszisse) bei einer Phosphatkonzentration 10^{-4} normal. Obere Kurve: Erhöhung der Leitfähigkeit bei Messung in Strömungsrichtung, untere Kurve Leitfähigkeitserniedrigung bei Messung senkrecht zur Strömungsrichtung.

10 mm Bohrung. Die Enden des Rohres waren über Normalschliffe mit einer gläsernen Umlaufpumpe verbunden, mit deren Hilfe im Glasrohr Strömungsgeschwindigkeiten bis zu 200 cm/sec erzeugt werden konnten. Die Strömungsgeschwindigkeit wurde mit dem Hahn reguliert.

Die Messung führte zu folgendem Ergebnis: In der strömenden Lösung ist die Leitfähigkeit richtungsabhängig. Sie ist gegenüber dem Ruhewert erhöht, wenn sie in Richtung der Strömung zwischen den Platinnetzen gemessen wird, sie ist erniedrigt, wenn sie senkrecht zur Strömung zwischen den Platinplatten gemessen wird.

In Abb. 2 ist die Leitfähigkeitsänderung in Prozenten der Ruheleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit auf-

getragen. Die obere Kurve gibt die Leitfähigkeitserhöhung bei Messung in Strömungsrichtung, die untere die Erniedrigung bei Messung senkrecht zur Strömungsrichtung an. In beiden Fällen ist die Änderung zuerst proportional der Strömungsgeschwindigkeit, erreicht aber bei Geschwindigkeiten von etwa 75 cm/sec einen Grenzwert. Dem entspricht bei der hier beschriebenen Apparatur ein mittlerer Geschwin-

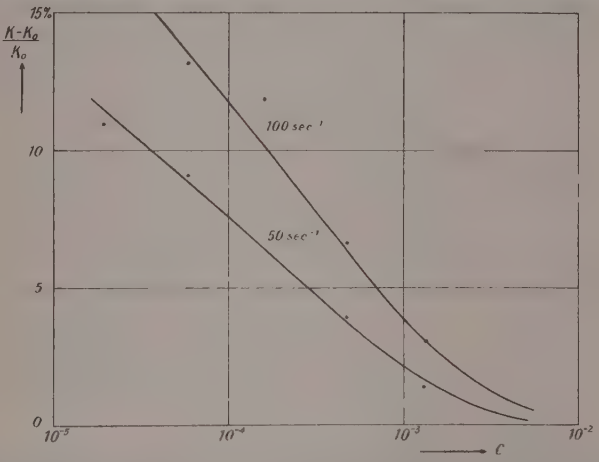


Abb. 3. Leitfähigkeitserhöhung bei Messung in Strömungsrichtung (Ordinate) in Abhängigkeit der Konzentration des Polyphosphates (Abszisse) bei zwei verschiedenen Geschwindigkeitsgradienten (50 und 100 sec^{-1}).

digkeitsgradient von etwa 150 sec^{-1}. Abb. 3 zeigt die prozentuale Leitfähigkeitsänderung in Strömungsrichtung für zwei Geschwindigkeiten (25 und 50 cm/sec, bzw. Geschwindigkeitsgradienten 50 und 100 sec^{-1}) in Abhängigkeit von der Konzentration. Mit zunehmender Konzentration nähert sich die Leitfähigkeit in strömender Lösung dem Ruhewert.

Es ist nicht erstaunlich, daß die Polyphosphate in strömender Lösung eine Anisotropie der Leitfähigkeit zeigen, denn es ist bekannt, daß sich die Polyelektrolytmoleküle in einer Strömung ausrichten. Das beweisen Viskositätsmessungen und Bestimmungen der Strömungsdoppelbrechung (Fuoss[2], Rosen, Kamat, Eirich[3], Katchalski[4]).

[2] R. M. Fuoss und Edelson, J. Polymer Sci. **6** (1951) 523 und frühere Arbeiten. R. M. Fuoss und R. Signer, J. Amer. chem. Soc. **73** (1951) 5872.

[3] B. Rosen, P. Kamat und F. Eirich, Discuss. Faraday Soc. **11** (1951) 135.

[4] A. Katchalski, J. Polymer Sci. **7** (1951) 393.

Überraschend an diesen Messungen ist jedoch, daß in einer so einfachen Anordnung derartig große Leitfähigkeitsänderungen in einer strömenden Lösung gefunden werden.

Wenn die langgestreckten Moleküle durch äußere Kräfte orientiert werden können, so wird die Leitfähigkeit einer solchen strömenden Lösung richtungsabhängig sein, denn der hydrodynamische Reibungswiderstand eines gestreckten Moleküls ist in Richtung der Molekülachse sehr viel kleiner als senkrecht zu ihr. So ließe sich bereits der oben beschriebene Effekt der Richtungsabhängigkeit der Leitfähigkeit erklären. Mit steigender Strömungsgeschwindigkeit wird die Orientierung vollständiger und erreicht offenbar einen maximalen Wert bei einem mittleren Geschwindigkeitsgradienten von etwa 150 sec^{-1}. Die Kurve der Abb. 2, die die Abhängigkeit der Leitfähigkeitsänderung von dem Geschwindigkeitsgradienten wiedergibt, hat dieselbe Form wie die Kurve, die Fuoss[5] über die Abhängigkeit der Strömungsdoppelbrechung der Polyvinylpyridiniumsalze veröffentlicht hat. Die Strömungsdoppelbrechung erreicht jedoch erst bei Geschwindigkeitsgradienten zwischen 5000 und 10000 sec^{-1} einen Grenzwert. Möglicherweise hatte Fuoss sehr viel niedriger polymerisierte oder polydisperse Stoffe zur Verfügung, bei denen die maximale Ausrichtung erst bei höheren Geschwindigkeitsgradienten erreicht wird.

Da mit zunehmender Konzentration der Dissoziationsgrad der Polyionen kleiner wird, diese sich dadurch stärker verknäulen und damit weniger leicht orientiert werden können, muß bei erhöhter Konzentration (bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit) die prozentuale Leitfähigkeitsänderung kleiner werden. Das zeigt auch Abb. 3. Ebenso wirkt ein Zusatz von Fremdelektrolyt. In Abb. 4 sind die Leitfähigkeitsänderungen (in Strömungsrichtung) einer Polyphosphatlösung mit verschiedenen *NaCl*-Zusätzen aufgetragen. (Von den gemessenen Ruhe- und Strömungsleitfähigkeiten wurde der Leitfähigkeitsanteil des *NaCl* abgezogen.) Auch hier ändert sich die Strömungsleitfähigkeit mit wachsender *NaCl*-Konzentration asymptotisch dem Ruhewert. Auf die Strömungsdoppelbrechung wirkt zunehmende Konzentration des Fremdelektrolyten in derselben Weise (Fuoss[5]).

Das gleiche Verhalten wie die hochkondensierten Phosphate zeigten in kurzen Vorversuchen Lösungen von *Na*-Thymonukleinat und von einigen Proben Carboxymethylcellulose.

---

[5] R. M. Fuoss und R. Signer, J. Amer. chem. Soc. **73** (1951) 5872.

Die hier mitgeteilten Versuche über die Anisotropie der Leitfähigkeit in strömenden Polyelektrolytlösungen bestätigen qualitativ die mit anderen Methoden — Viskosität, Strömungsdoppelbrechung — erhaltenen Ergebnisse über die Form der Polyelektrolyte sowie über deren Beeinflussung durch Konzentrationsänderung und Fremdelektrolytzusatz.

K. Heckmann[6] hat aus theoretischen Gründen eine Anisotropie der Leitfähigkeit an polymeren Elektrolyten erwartet und sie auch bei Seifenmizellen gefunden.

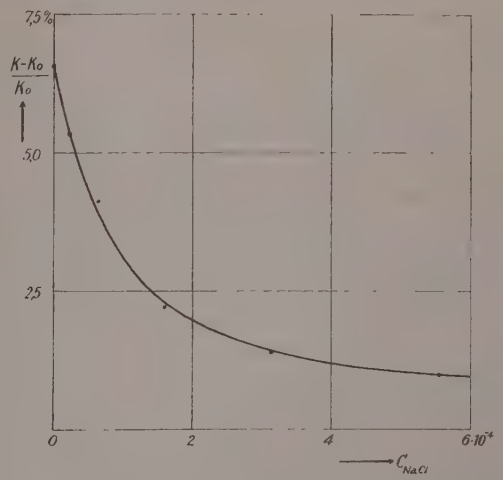


Abb. 4. Einfluß von Fremdelektrolyt (*NaCl*) auf die Leitfähigkeitsänderung in Strömungsrichtung bei einem mittleren Geschwindigkeitsgradienten von 40 sec^{-1}. Polyphosphatkonzentration 10^{-4} normal. Von den gemessenen Ruhe- und Strömungsleitfähigkeiten wurde der Leitfähigkeitsanteil des *NaCl* abgezogen.

In einer späteren Veröffentlichung sollen weitere quantitative Messungen — insbesondere an Polyphosphaten verschiedener Molekulargewichte — mitgeteilt werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Gewährung eines Stipendiums. Herrn Prof. Dr. K. F. Bonhoeffer danke ich für fruchtbare Diskussion und wertvolle Anregung.

Aus dem Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen.

[6] K. Heckmann, Naturwissenschaften **40** (1953) 478.

Leitfähigkeitsmessungen an Polyelektrolyten (Polyphosphaten).

Von

U. Schindewolf.

(Mit 5 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 28. 10. 53.)

Der Dissoziationsgrad und die Beweglichkeit verschieden hochkondensierter Polyphosphate werden aus Leitfähigkeits- und Überführungsmessungen berechnet. Der so bestimmte Dissoziationsgrad steht in Übereinstimmung mit früher publizierten Werten, die aus Membranpotentialmessungen gewonnen wurden. Die Beweglichkeit der Polyionen steigt zunächst mit zunehmender Kettenlänge an, erreicht aber schon bei einem zehnfach kondensierten Phosphat einen Grenzwert. Bei steigender Kettenlänge wirken zunehmende Beweglichkeit und abnehmender Dissoziationsgrad so gegeneinander, daß die Äquivalentleitfähigkeit — gegen die Kettenlänge aufgetragen — durch ein Maximum läuft.

Die bisherigen Untersuchungen über Polyelektrolyte beschränken sich mit wenigen Ausnahmen auf höher polymerisierte Produkte, bei denen Leitfähigkeiten, Überführungszahlen, Dissoziationsgrad usw. nicht oder nur geringfügig vom Molekulargewicht des Polyelektrolyten abhängen. In dieser Arbeit soll das Übergangsgebiet von den normalen 1,1-wertigen zu den Polyelektrolyten mit Leitfähigkeitsmessungen untersucht werden. Hierzu eignen sich besonders gut die Polyphosphate, deren Struktur von THILO[1] und Mitarbeitern weitgehend aufgeklärt ist. Sie lassen sich leicht durch Entwässern und Schmelzen von zweifach sauren Alkaliphosphaten herstellen. Die Molekulargewichte der Phosphate, die aus NaH_2PO_4 zwischen 600 und 1200° C gewonnen werden, liegen zwischen 200 und 50000 und können durch Endgruppentitration bestimmt werden (SAMUELSON[2]). Polyphosphate mit niederem

[1] E. THILO, Wiss. Ann. **1** (1952) 294.

[2] O. SAMUELSON, Svensk kem. Tidskr. **56** (1944) 343.

Molekulargewicht erhält man, wenn man der Schmelze wechselnde Mengen Natriumpyrophosphat zusetzt (VAN WAZER[3]). Bei der Entwässerung von KH_2PO_4 (200° bis 700° C) entstehen sehr hochkondensierte Polyphosphate mit Molekulargewichten zwischen 200000 und 2600000 (MALMGREN und LAMM)[4]. Man hat es also in der Hand, durch Variation der Temperatur und eventuell durch Pyrophosphatzusatz jede gewünschte Kettenlänge (in PO_3-Einheiten ausgedrückt) herzustellen.

Hier interessierten nur die Polyphosphatfraktionen mit Kettenlängen unter 100, da nur diese sich in ihren elektrochemischen Eigenschaften merklich unterscheiden.

In einer früheren Arbeit[6] wurde mit Hilfe von Membranpotentialen gezeigt, daß diese Polyphosphate nicht vollständig dissoziiert sind und daß ihr Dissoziationsgrad im Bereich kleiner Kettenlängen (< 100) stark von der Kettenlänge abhängig ist. Gleichzeitig wurden diese Messungen qualitativ bestätigt durch Bestimmung der elektrischen Überführung des Phosphates. Die nach der Hittorfschen Methode gemessene Phosphatüberführung der Polyphosphate ist ebenfalls von der Kettenlänge oder — besser ausgedrückt — vom Dissoziationsgrad abhängig. Bei kleinerem Dissoziationsgrad ($\alpha < 0{,}5$) ist die Phosphatüberführung größer als 1, d. h. die Strommenge 1 F = 96500 Coul. transportiert mehr als ein Äquivalent Phosphat in den Anodenraum. Dies kann nur gedeutet werden durch die Annahme, daß jede vom Strom transportierte PO_3-Einheit zusätzlich nicht dissoziiertes Phosphat, mit dem es in der Phosphatkette verbunden ist, mit sich in den Anodenraum zieht. Gleichzeitig werden natürlich auch Kationen in den Anodenraum geschleppt. Das zeigen auch die sehr schönen Überführungsmessungen von HUIZENGA, GRIEGER und WALL[5] an Polyakrylsäuren, die teilweise mit radioaktivem *NaOH* neutralisiert waren.

Aus den Überführungsmessungen und den Leitfähigkeitsmessungen läßt sich unter vereinfachten Annahmen der Dissoziationsgrad der Polyphosphate berechnen, der mit den aus Membranpotentialmessungen bestimmten Werten verglichen werden soll. Aus den gleichen Messungen lassen sich die Beweglichkeiten der Polyanionen berechnen.

---

[3] J. R. VAN WAZER, J. Amer. chem. Soc. **72** (1950) 647.

[4] H. MALMGREN und O. LAMM, Z. anorg. allg. Chem. **245** (1944) 256.

[5] J. R. HUIZENGA, P. F. GRIEGER und F. T. WALL, J. Amer. chem. Soc. **72** (1950) 2636.

Experimentelle Einzelheiten.

Herstellung der Polyphosphate siehe U. Schindewolf und K. F. Bonhoeffer[6]. Das Leitfähigkeitswasser wurde durch mehrfaches Destillieren in gereinigtem Stickstoff in Quarzgefäßen bereitet[7]. Die Eigenleitfähigkeit des Wassers schwankte zwischen 2 und $5 \cdot 10^{-7}$ $Ohm^{-1}\,cm^{-1}$. Die Leitfähigkeitsmessungen wurden in der üblichen Weise bei 25° ± 0,1° C mit 1000 Hertz Wechselstrom durchgeführt[8]. Die früher mitgeteilten Überführungszahlen wurden nach der Methode Hittorf gemessen. Die Phosphatbestimmungen wurden nach der Methode von Fiske und Subarow[9] durchgeführt. Das Polyphosphat wurde in verdünnter Schwefelsäure hydrolysiert. Nach Zusatz von Ammoniummolybdat wurde der entstandene Phosphormolybdat-Komplex mit 1,2,4-Aminonaphtholsulfonsäure zu Molybdänblau reduziert. Die Farbtiefe der Lösungen wurde mit dem Kortümschen Graukeilphotometer bestimmt.

Ergebnisse.

In Abb. 1 ist die Äquivalentleitfähigkeit der Natriumpolyphosphate gegen den Logarithmus der Konzentration aufgetragen. (Konzentrationseinheit ist die Normalität der Kationen.) Von der üblichen Darstellung der Leitfähigkeitsmessungen Λ gegen $\sqrt{c}$ ist hier abgesehen worden, weil die Leitfähigkeiten der Polyelektrolyte auch bei kleinsten bisher meßbaren Konzentrationen nicht dem $\sqrt{c}$-Gesetz gehorchen (Fuoss[10]). Parameter der Kurven ist die mittlere Kettenlänge der einzelnen Fraktionen: 1; 2; 3; 5,8; 12,5; 23; 52 und eta 1000. Es zeigt sich hier deutlich, daß die Leitfähigkeit vom Molekulargewicht abhängt. Bei festgehaltener Konzentration steigt sie zunächst mit dem Molekulargewicht an, geht bei etwa vierfach kondensiertem *Na*-Phosphat durch ein Maximum und fällt dann stetig ab. Das veranschaulicht nochmals Abb. 2. Die Äquivalentleitfähigkeit ist gegen die Kettenlänge für verschiedene Konzentrationen (10^{-1}, 10^{-2},

[6] U. Schindewolf und K. F. Bonhoeffer, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57** (1953) 216.

[7] P. A. Thiessen und K. Herrmann, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **43** (1937) 66.

[8] Experimentelle Einzelheiten G. Kortüm und A. Weller, Z. Naturforsch. **5a** (1950) 451, 590.

[9] C. H. Fiske und Y. Subarow, J. biol. Chemistry **66** (1925) 375.

[10] R. M. Fuoss, J. Polymer Sci. **1953**, Symposium on Macromolecules.

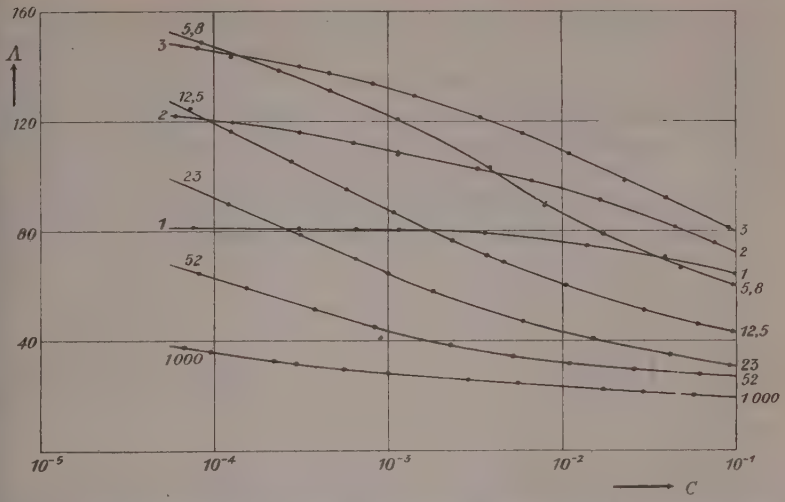


Abb. 1. Äquivalentleitfähigkeit Λ (Ordinate) in Abhängigkeit von der Konzentration (Abszisse); Konzentrationseinheit ist die Normalität der Kationen. Parameter ist die mittlere Kettenlänge der Polyphosphate: 1; 2; 3; 5,8; 12,5; 23; 52; 1000.

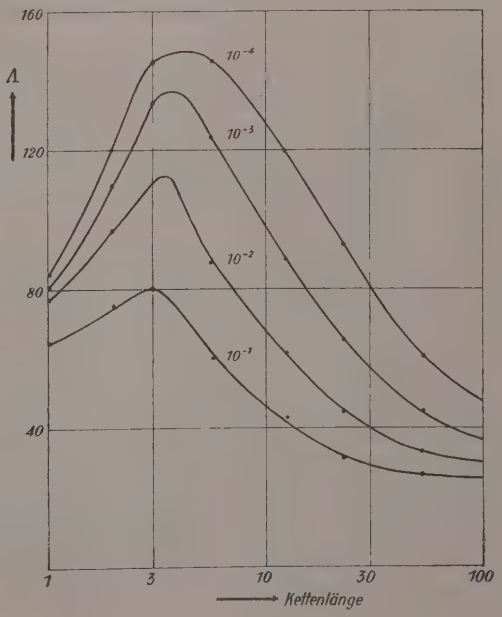


Abb. 2. Äquivalentleitfähigkeit Λ als Funktion der Kettenlänge. Parameter ist die Konzentration: $10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}$ n.

10^{-3}, 10^{-4}) aufgetragen. Der Kurvenverlauf ist durchaus verständlich. Wenn wir vom monomeren Phosphat ausgehend die Kettenlänge vergrößern, steigt die elektrische Ladung des Moleküls mit jeder aufgenommenen PO_3-Einheit um eins an, die elektrische Kraft, die am Polyanion angreift, wird erhöht. Der hydrodynamische Reibungswiderstand nimmt aber wegen Verknäulung des Moleküls nicht in gleichem Maße zu, so daß mit Vergrößerung des Polyelektrolytanions seine Geschwindigkeit im elektrischen Feld entsprechend $v = K/R$ ansteigt

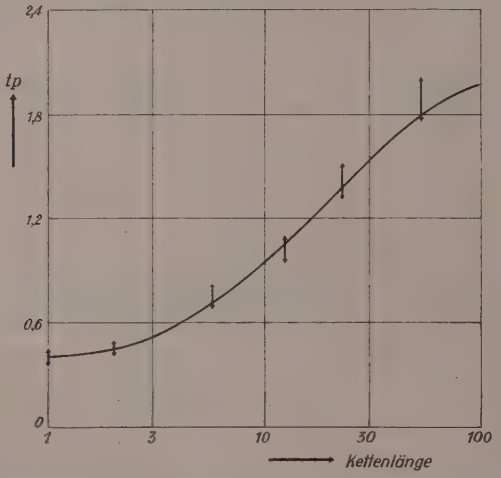


Abb. 3. Phosphatüberführung t_p in einer 10^{-2} normalen Polyphosphatlösung, mit einer Hittorfschen Apparatur gemessen, in Abhängigkeit von der Kettenlänge. Die Fehlerbreite ist durch Pfeile angegeben.

(K = elektrische Kraft, R = Reibungswiderstand). Bei einer weiteren Erhöhung der Kettenlänge wird ein Gegeneffekt wirksam. Mit zunehmender Ladung steigt das elektrische Potential ψ in der Nähe des Polyions stark an, das Produkt $e\psi$ wird groß gegenüber kT. Dadurch wird die räumliche Verteilung der Kationen anders, als wir es von den monomeren Elektrolyten her kennen. Ein großer Teil der Kationen ist dicht um das Polyanion herum gelagert. Die Wärmebewegung reicht nicht aus, um die Kationen aus dem Bereich des Polyions zu entfernen. Der Polyelektrolyt ist nicht mehr vollständig dissoziiert. Daß sich diese Verminderung der freien, beweglichen Ladungen in einer Erniedrigung der Äquivalentleitfähigkeit zu erkennen geben muß, ist klar. Mit Hilfe der früher in 10^{-2}-normalen Lösungen gemessenen Phosphatüberfüh-

rungszahlen, die in Abb. 3 nochmals dargestellt sind, wollen wir aus den Leitfähigkeitsmessungen den Dissoziationsgrad und die Beweglichkeit der verschieden hoch kondensierten Phosphationen berechnen (gültig für eine Konzentration von 10^{-2} n)[11]. Es gilt[12]:

$$\begin{aligned} \varkappa &= \varkappa_p + \varkappa_{Na} \\ \varkappa_{Na} &= \frac{1}{1000} c_{Na} \cdot \Lambda_{Na} \cdot \alpha \\ \varkappa_p &= \frac{1}{1000} c_p \cdot \Lambda_p \cdot \alpha \\ n_p &= \frac{\varkappa_p}{\varkappa} = \alpha \frac{\Delta Q}{n_e} = \alpha t_p. \end{aligned}$$

Daraus folgt:

$$\alpha = \frac{\varkappa}{t_p \varkappa + \frac{1}{1000} c_{Na} \Lambda_{Na}}.$$

Es bedeuten: $\varkappa$ Gesamtleitfähigkeit, $\varkappa_{Na}$ Leitfähigkeit der *Na*-Ionen, $\varkappa_p$ Leitfähigkeit der Polyionen, Λ_{Na} Beweglichkeit der *Na*-Ionen. Es wird hier angenommen, daß die Beweglichkeit der *Na*-Ionen in der Polyelektrolytlösung den gleichen Wert wie in einer gleichkonzentrierten Lösung eines 1,1-wertigen Elektrolyten habe. Da bisher keine Angaben über Leitfähigkeitskoeffizienten in Polyelektrolytlösungen vorliegen, kann keine Auskunft über die Fehler gegeben werden, mit denen die Rechnung wegen dieser Annahme behaftet ist. Λ_p bedeutet Beweglichkeit der Polyionen, c_{Na} Konzentration der *Na*-Ionen, c_p Konzentration des Polyions, α Dissoziationsgrad. ΔQ sind die durch die Strommenge n_e in den Anodenraum (oder aus dem Kathodenraum) transportierten Äquivalente Phosphat, $\frac{\Delta Q}{n_e} = t_p$ ist die scheinbare Überführungszahl; um die wahre Überführungszahl n_p zu erhalten, müssen wir t_p mit dem Dissoziationsgrad α multiplizieren. Denn ΔQ enthält nicht nur die dissoziierten, vom Strom transportierten PO_3-Einheiten, sondern auch

[11] Es muß bemerkt werden, daß die Phosphatüberführungszahlen mit einem großen Fehler behaftet sind. Die Phosphatbestimmungen ließen sich nur mit einer Genauigkeit von höchstens 0,5% durchführen. Da bei den Überführungsversuchen die Konzentrationsänderungen in den Elektrodenräumen nicht größer als 5% waren, ruft ein Fehler von 0,5% bei den Phosphatbestimmungen eine Unsicherheit von etwa 10% bei den Überführungszahlen hervor. Die Fehlerbreite ist in den Zeichnungen durch Striche angegeben.

[12] J. R. Huizenga, P. F. Grieger und F. T. Wall, J. Amer. chem. Soc. **72** (1950) 2636.

die nichtdissoziierten, die mit den dissoziierten in der Kette verbunden sind und von diesen beim Transport mitgenommen werden.

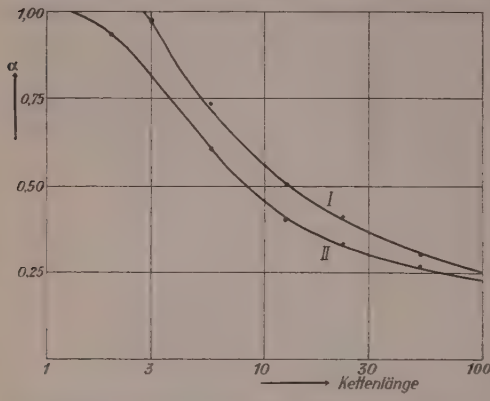


Abb. 4. Dissoziationsgrad α der Polyphosphate in einer 10^{-2} normalen Lösung: Kurve I aus Leitfähigkeits- und Überführungsmessungen, Kurve II aus Membranpotentialmessungen.

In Abb. 4 ist der so berechnete Dissoziationsgrad als Funktion der Kettenlänge aufgetragen. Zum Vergleich sind die früher aus Membranpotentialmessungen bestimmten Werte eingezeichnet. Beide Kurven haben den gleichen Verlauf; es kann aber nicht erwartet werden, daß sie quantitativ übereinstimmen, da mit beiden Verfahren verschiedene Werte gemessen werden. Aus den Potentialmessungen erhalten wir das Produkt Dissoziationsgrad × Aktivitätskoeffizient, das andere Verfahren liefert uns den Dissoziationsgrad multipliziert mit einem Leitfähigkeitskoeffizienten. In keinem Fall können wir etwas über die Größe der einzelnen Faktoren aussagen. Die qualitative Übereinstimmung der beiden Kurven, die mit verschiedenen Methoden erhalten worden sind, zeigt aber, daß die Bestimmung von Aktivitäten mit Membranpotentialmessungen brauchbare Ergebnisse liefert.

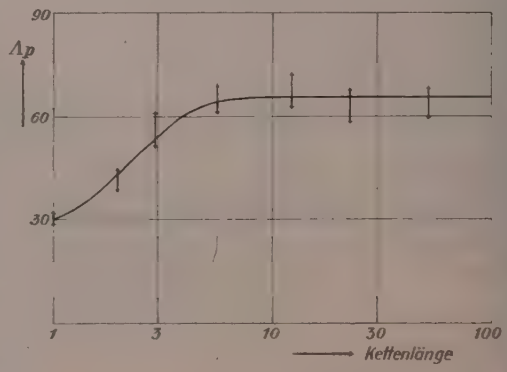


Abb. 5. Beweglichkeit der Polyphosphationen Λ_p bei einer Konzentration 10^{-2} n als Funktion der Kettenlänge.

Aus den angegebenen Formeln folgt $\Lambda_p = \varkappa t_p$. In Abb. 5 ist Λ_p als Funktion der Kettenlänge eingezeichnet. Der Dissoziationsgrad ist aus

der Gleichung eliminiert. Λ_p ist also die Beweglichkeit, die das Polyion bei vollständiger Dissoziation haben würde, vorausgesetzt, daß sich der Leitfähigkeitskoeffizient und die Gestalt des Polyions beim Übergang vom nur teilweise zum vollständig dissoziierten Zustand nicht ändern würden.

Nach einer von FUOSS[13] probeweise diskutierten Formel sollte die Beweglichkeit Λ_p eines statistisch verknäulten Polyions (angenähert durch eine Kugel) proportional $Z/\eta n^{1/2}$ sein (Z Ladung des Polyions, η Viskosität, n Anzahl der Bindungen im Polyion). Da die Ladung des Polyions linear mit der Anzahl der Bindungen wächst, müßte Λ_p proportional $n^{1/2}$ oder $Z^{1/2}$ sein. Im Falle eines steifen Zylinders (angenähert durch ein Rotationsellipsoid mit der Länge L und dem Radius a) gilt nach PERRIN[14] $\Lambda_p = Z/nL \log L/a$. Da $Z \sim L$ und der Radius des Ellipsoides bei Variation der Länge konstant bleibt, vereinfacht sich die Formel zu $\Lambda_p = \text{const} \log L + \text{const}'$. Welche Formel wir auch für die Beweglichkeit zugrunde legen mögen, in jedem Falle sollte die Beweglichkeit des Polyions mit zunehmender Kettenlänge wachsen. Das ist tatsächlich nur im Bereich kleiner Kettenlängen der Fall (bis etwa 8), während bei höher kondensierten Phosphaten die Beweglichkeit nicht vom Molekulargewicht abhängt. Das heißt, daß die elektrische Kraft, die am Polyion angreift, und der Reibungswiderstand bei einer Verlängerung der Kette in gleichem Maße zunehmen.

Daß der Verlauf der Kurve in Abb. 2 durch das Gegeneinanderwirken der beiden beschriebenen Effekte zustande kommt, können wir — allerdings nur formal — nochmals zeigen, wenn wir uns Abb. 5 (Beweglichkeit als Funktion der Kettenlänge) überlagert denken von Abb. 4 (Dissoziationsgrad als Funktion der Kettenlänge). Wir erhalten auch dann wieder ein Maximum an der gleichen Stelle.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für ein Stipendium, mit dessen Hilfe ich diese Arbeit durchführen konnte. Herrn Prof. Dr. K. F. BONHOEFFER danke ich für förderndes Interesse.

Aus dem Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen.

---

[13] R. M. FUOSS, J. Polymer Sci. **1953**, Symposium on Macromolecules.
[14] F. PERRIN, J. Physique Radium **7** (1936) 1.

Elektronengasmethode im Vergleich zu Molecular und Bond Orbital-Methode.

Untersuchung am Beispiel des Wasserstoffmolekül-Ions.

Von

Hans Kuhn, Walter Huber und **Heinz Engelstätter.**

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 24. 9. 53.)

Es hat sich gezeigt, daß auf Grund der Elektronengasmethode eine bessere Beschreibung des Verhaltens von π-Elektronen und damit eine bessere Voraussage von charakteristischen Eigenschaften ungesättigter Verbindungen erreicht wird als auf Grund der molecular und bond orbital-Methode (KAW-Methode). Am Beispiel des Wasserstoffmolekül-Ions wird die Frage, worauf diese Tatsache zurückzuführen sei, untersucht.

Die Wellenfunktion des Elektrons des Wasserstoffmolekül-Ions wird durch eine Funktion approximiert, die in zwei Faktoren aufgespalten werden kann, wobei der eine Faktor nur von der Koordinate in Richtung der Kernverbindungslinie abhängt (und die Gestalt einer Kosinusfunktion besitzt) und der andere Faktor nur die Koordinaten senkrecht zur Bindungsrichtung enthält. Eine Funktion dieser Art stellt die für die Elektronengasmethode charakteristische Testfunktion dar.

Um die Brauchbarkeit dieser Testfunktion mit der für die KAW-Methode charakteristischen Testfunktion zu vergleichen, wird die jeder der beiden Testfunktionen zuzuordnende Energie J_Φ ermittelt. Nach dem Variationsprinzip fällt der J_Φ-Wert um so kleiner aus, je besser die zugehörige Testfunktion ist.

Man findet im Falle des $2p\pi$-Zustandes des Wasserstoffmolekel-Ions (des Zustandes, in dem das Elektron eine analoge Wellenfunktion besitzt wie die π-Elektronen ungesättigter Verbindungen), daß sich die erwähnte, für die Elektronengasmethode charakteristische Testfunktion von der tatsächlich vorhandenen Wellenfunktion des Elektrons bedeutend weniger unterscheidet als die Testfunktion, die sich auf Grund der KAW-Methode ergibt. Umgekehrt ist im Falle des $1s\sigma$-Zustandes (des Grundzustandes des Wasserstoffmolekel-Ions) die Testfunktion der KAW-Methode besser als die Testfunktion der Elektronengasmethode. Zur theoretischen Ermittlung der Eigenschaften von π-Bindungen wird daher die Elektronengasmethode, von σ-Bindungen die KAW-Methode besonders geeignet sein.

Problemstellung.

Es hat sich gezeigt, daß mit Hilfe der Elektronengasmethode eine bessere Voraussage der charakteristischen Eigenschaften, insbesondere der Lichtabsorption, ungesättigter Verbindungen erreicht wird als bei Zugrundelegung der beiden bisher hauptsächlich verwendeten Näherungsverfahren, der bond orbital- und der molecular orbital-Methode[1]. Es ist offenbar anzunehmen, daß diese Tatsache darauf beruht, daß die Wellenfunktionen, die bei Zugrundelegung der Elektronengasmethode zur Beschreibung der Zustände der π-Elektronen in ungesättigten Verbindungen verwendet werden, sich von den tatsächlich vorhandenen Wellenfunktionen weniger unterscheiden als die entsprechenden Funktionen, die sich bei Anwendung der molecular und bond orbital-Methode (KAW-Methode[2]) ergeben.

Um die Richtigkeit dieser Vermutung an einem besonders einfachen Beispiel zu prüfen, betrachten wir im folgenden das Wasserstoffmolekel-Ion im $1s\,\sigma$-Zustand (dem Grundzustand) und im $2p\,\pi$-Zustand. In dem hier besonders interessierenden $2p\,\pi$-Zustand besitzt das Elektron des Wasserstoffmolekel-Ions eine analoge Wellenfunktion wie die π-Elektronen ungesättigter Verbindungen, d. h. wie die Elektronen, die für die charakteristischen Eigenschaften von Stoffen mit Doppelbindungen verantwortlich sind.

Die (genau bekannte) Wellenfunktion des Elektrons des Wasserstoffmolekül-Ions denken wir uns nun einerseits durch die Funktion, die sich auf Grund der Elektronengasmethode, andererseits durch die Funktion, die sich auf Grund der KAW-Methode ergibt[3], approximiert. Wir erhalten dann zwei Modelle des Wasserstoffmolekül-Ions, die von der Wirklichkeit mehr oder weniger abweichen. Es wird sich im folgenden zeigen, daß das Modell, das sich auf Grund der Elektronengasmethode ergibt, im Falle des $2p\,\pi$-Zustandes der Wirklichkeit näher steht als das Modell, das bei Anwendung der KAW-Methode erhalten wird. Umgekehrt steht im Falle des $1s\,\sigma$-Zustandes das auf

---

[1] Siehe z. B.: H. Kuhn, Z. Elektrochem. **53** (1949) 165, insbes. S. 168.

[2] Der molecular orbital-Methode und ebenso der bond orbital-Methode wird die Annahme zugrundegelegt, daß die Wellenfunktionen der Valenzelektronen in Molekülen als Kombinationen atomarer Wellenfunktionen betrachtet werden dürfen. Im folgenden bezeichnen wir daher diese beiden Methoden zusammenfassend als die KAW-Methode.

[3] In diesem besonders einfachen Fall führen molecular orbital-Methode und bond orbital-Methode auf je dieselbe Testfunktion.

Grund der KAW-Methode sich ergebende Modell der Wirklichkeit näher als das Elektronengasmodell. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, daß bei Beschreibung der Eigenschaften von π-Bindungen die Elektronengasmethode der KAW-Methode überlegen ist, daß aber bei Beschreibung der Eigenschaften von σ-Bindungen umgekehrt die KAW-Methode zu besseren Ergebnissen führen wird als die Elektronengasmethode.

Grundsätzliches über die verschiedenen Näherungsverfahren.

Variationsmethode.

Die erwähnten quantenmechanischen Näherungsverfahren beruhen darauf, daß man eine Funktion Φ (Testfunktion) vorgibt, von der man annehmen kann, daß sie sich von der tatsächlich vorhandenen (in den meisten Fällen nicht bekannten) Wellenfunktion ψ möglichst wenig unterscheidet. Man berechnet dann die Energie J_Φ, die dem System zuzuordnen wäre, wenn Φ die tatsächlich vorhandene Wellenfunktion darstellen würde. Nach dem Variationsprinzip ist J_Φ stets größer als E, wobei E die der Molekel im betrachteten Zustand tatsächlich zuzuordnende Energie darstellt.

Die Differenz $J_\Phi - E$ ist also stets größer als Null; sie ist um so kleiner, je besser sich die Testfunktion an die dem Elektron tatsächlich zuzuordnende Wellenfunktion anschmiegt.

Die eingangs erwähnten Näherungsverfahren unterscheiden sich nun darin, daß verschiedene Ansätze für die Testfunktion Φ zugrundegelegt werden. Um die Zuverlässigkeit der einzelnen Verfahren zu prüfen, wird man die Werte J_Φ, die sich nach jedem dieser Verfahren ergeben, miteinander vergleichen. Nach dem Gesagten liefert dann das Verfahren, das zum kleinsten J_Φ-Wert führt (dessen J_Φ-Wert sich also von E am wenigsten unterscheidet) unter den betrachteten die beste Annäherung an die tatsächlichen Verhältnisse.

Die KAW-Methode zeichnet sich wie erwähnt dadurch aus, daß man als Testfunktionen Φ Kombinationen atomarer Elektronenwellenfunktionen verwendet.

Die grundsätzliche Annahme der Elektronengas-Methode besteht darin, die Wellenfunktionen von Valenzelektronen durch Testfunktionen zu approximieren, die die Eigenschaft besitzen, sich in zwei Faktoren aufspalten zu lassen, wobei der eine dieser Faktoren nur von der Koordinate in Richtung der Bindung abhängt und in einfachen Fällen durch eine Sinus- bzw. Cosinus-Funktion approximiert

wird. Der andere, nur von den Koordinaten senkrecht zur Bindungsrichtung abhängige, Faktor ist bei den meisten Anwendungen der Elektronengasmethode unwesentlich und kann daher im allgemeinen weggelassen werden (Beschreibung der Elektronen als eindimensionale Sinuswellenzüge; eindimensionales Elektronengasmodell[4]).

Wasserstoffmolekül-Ion im Grundzustand.

Betrachten wir nun den Fall eines Wasserstoffmolekel-Ions, das aus zwei Wasserstoffkernen und einem Elektron aufgebaut ist: Die beiden Kerne seien auf der x-Achse eines zylindrischen x, ϱ, φ Koordinatensystems (Abb. 1) festgehalten, der eine an der Stelle $x = a$, der andere an der Stelle $x = -a$. Als Näherung für die Wellenfunktion des Elektrons, das sich im COULOMBschen Feld der beiden Kerne befindet, legen wir die für die Elektronengasmethode charakteristische Testfunktion

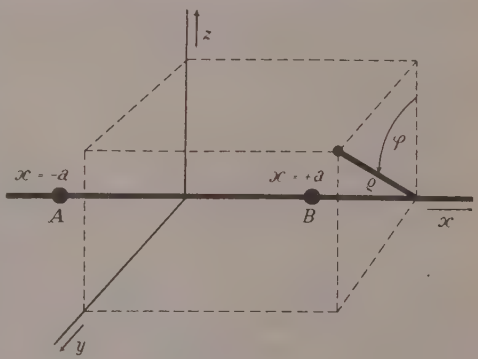


Abb. 1

$$\Phi = \left(\cos \pi \frac{x}{L}\right) f(\varrho, \varphi) \text{ im Bereich } -\frac{L}{2} \leqslant x \leqslant \frac{L}{2}$$
$$\Phi = 0 \text{ anderswo} \qquad (1)$$

zugrunde. Darin stellt $f(\varrho, \varphi)$ eine den tatsächlichen Verhältnissen möglichst entsprechende Funktion dar, wofür wir versuchsweise die Funktion

$$f(\varrho, \varphi) = \text{const}\, e^{-\frac{\varrho}{b}} \qquad (2)$$

[4] H. KUHN, Helv. chim. Acta **31** (1948) 1441; **32** (1949) 2247; **34** (1951) 1308, 2371; J. chem. Physics **17** (1949) 1198; Chimia **4** (1950) 203; N. S. BAYLISS, J. chem. Physics **16** (1948) 287; **17** (1949) 1353; Austral. J. sci. Res. (A) **3** (1950) 109; Quart. Rev. (chem. Soc. London) **6** (1952) 319; W. T. SIMPSON, J. chem. Physics **16** (1948) 1124; **17** (1949) 1218; J. R. PLATT, J. chem. Physics **17** (1949) 484; **21** (1953) 1597; H. H. PERKAMPUS, Z. Naturforsch. **7a** (1952) 594; K. RUEDENBERG und W. SCHERR, J. chem. Physics **21** (1953) 1565.

wählen[5]. Die Konstante const ist durch die Normierungsbedingung

$$\int_{\varrho=0}^{\infty} \int_{x=-L/2}^{L/2} \Phi^2 \, 2\pi \varrho \, d\varrho \, dx \tag{3}$$

festgelegt. Es ergibt sich der Wert

$$\text{const} = 2/\left(b\sqrt{\pi L}\right). \tag{2a}$$

Der Wert J_Φ, der sich durch Einführen dieser Testfunktion in die durch das Variationsprinzip gegebene Beziehung

$$J_\Phi = \int_{\varrho=0}^{\infty} \int_{x=-L/2}^{L/2} \left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \Phi \left\{ \frac{1}{\varrho} \frac{\partial}{\partial \varrho} \left(\varrho \frac{\partial \Phi}{\partial \varrho} \right) + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} \right\} \right) 2\varrho\pi \, d\varrho \, dx$$

$$+ \int_{\varrho=0}^{\infty} \int_{x=-L/2}^{L/2} V \Phi^2 \, 2\varrho\pi \, d\varrho \, dx \tag{4}$$

$$V = \frac{e_o^2}{2a} - \frac{e_o^2}{\sqrt{(x-a)^2+\varrho^2}} - \frac{e_o^2}{\sqrt{(x+a)^2+\varrho^2}}$$

(e_o Ladung des Elektrons)

ergibt, ist von den Konstanten a, L und b abhängig. Bei gegebenem Wert von a können L und b solange variiert werden, bis J_Φ ein Minimum erreicht. Diese Minimumsbedingung kann für verschiedene Werte von a durchgeführt werden und man findet, daß der kleinste der so erhaltenen Minimalwerte von J_Φ im Falle $a = 0{,}57$ Å erreicht wird und den Betrag

$$J_\Phi = -2{,}24 \cdot 10^{-11} \text{ erg} \tag{5}$$

---

[5] In einer vorangehenden Arbeit (H. KUHN und W. HUBER, Helv. chim. Acta **35** (1952) 1155) wurde die noch einfachere und von der Wirklichkeit entsprechend stärker abweichende Kastentestfunktion gewählt. Es ergab sich der Wert $J_\Phi = 0{,}748 \cdot {e_o}^2/(2a_o) = -1{,}63 \cdot 10^{-11}$ erg (dortige Gl. (14), welcher vom Betrag $E_{1s\sigma} = -2{,}63 \cdot 10^{-11}$ erg stärker verschieden ist als der hier erhaltene Wert (5).

Wird anstelle der Funktion (2) die Funktion $f(\varrho, \varphi) = \text{const } e^{-\varrho^2/\gamma^2}$ gewählt, so ergibt sich anstatt (5) der Betrag $J_\Phi = -2{,}22 \cdot 10^{-11}$ erg mit $\gamma = 0{,}86$ Å, $L = 3{,}33$ Å, $a = 0{,}60$ Å. Dieser J_Φ-Wert unterscheidet sich nur wenig vom Wert (2), und es ist daher zu erwarten, daß eine Linearkombination der gewählten beiden Funktionen zu einem merklich besseren J_Φ-Wert führen würde.

Die Tatsache, daß die Testfunktion $f(\varrho, \varphi) = \text{const } e^{-\varrho^2/\gamma^2}$, welche der Wellenfunktion eines harmonischen Oszillators entspricht, eine recht befriedigende Näherung für die Wellenfunktion des betrachteten Elektrons darstellt, deutet darauf hin, daß es gerechtfertigt ist, Bindungselektronen wie üblich als harmonische Oszillatoren zu behandeln.

besitzt (s. Anhang). Demgegenüber ist die Energie $E = E_{1s\sigma}$ im Grundzustand gleich $-2{,}63 \cdot 10^{-11}$ erg[6]. Die zu (5) gehörenden Werte der Parameter L bzw. b betragen 3,3 Å bzw. 0,60 Å. Der auf Grund dieses Modells des Wasserstoffmolekel-Ions sich ergebende Abstand zwischen den beiden Wasserstoffkernen ist gleich $2a = 2 \cdot 0{,}57$ Å $= 1{,}14$ Å, während der tatsächliche Kernabstand 1,06 Å beträgt.

Wird in Anwendung der KAW-Methode

$$\Phi = \text{konst}\ (e^{-r_A/a_0} + e^{-r_B/a_0}) \tag{6}$$

(r_A Abstand vom Kern A, r_B Abstand von Kern B, a_0 Bohrscher Radius) gesetzt, so folgt an Stelle von (5) der Minimalwert[7]

$$J_\Phi = -2{,}46 \cdot 10^{-11}\ \text{erg} \tag{7}$$

bei einem Wert $a = 0{,}66$ Å; der Bindungsabstand $2a$ zwischen den beiden Kernen ergibt sich also auf Grund dieses Modells des Wasserstoffmolekel-Ions zu $2a = 1{,}32$ Å.

Der Unterschied $J_\Phi - E_{1s\sigma} = (-2{,}46 + 2{,}63) \cdot 10^{-11}$ erg $= 0{,}17 \times 10^{-11}$ erg, der sich in dieser Weise ergibt, ist also geringer als der entsprechende Unterschied $J_\Phi - E_{1s\sigma} = (-2{,}24 + 2{,}63) \cdot 10^{-11}$ erg $= 0{,}39 \cdot 10^{-11}$ erg, der bei Anwendung der Elektronengasmethode resultiert, woraus hervorgeht, daß in diesem Fall die KAW-Methode der Elektronengasmethode überlegen ist, trotzdem der auf Grund der Elektronengasmethode für den Kernabstand erhaltene Wert $2a = 1{,}14$ Å mit der Erfahrung besser übereinstimmt, als der nach der KAW-Methode erhaltene Wert $2a = 1{,}32$ Å.

Wasserstoffmolekül-Ion im 2 p π-Zustand.

Die für die Elektronengasmethode charakteristische Testfunktion ist im Falle des $2p\,\pi$-Zustandes wiederum durch (1) gegeben, wobei nun die Funktion $f(\varrho, \varphi)$ so zu wählen ist, daß neben der Normierungsbedingung die Orthogonalitätsbedingung in bezug auf (2) erfüllt sein muß und daß die Funktion im übrigen den tatsächlichen Verhältnissen möglichst entspricht, daß also der Wert des Integrals J_Φ möglichst klein ist. Wir wählen versuchsweise

$$f(\varrho, \varphi) = \text{Const}\ \varrho \cos\varphi\, e^{-\frac{\varrho}{\beta}}, \tag{8}$$

---

[6] Ø. Burrau, Det. Kgl. Danske Vid. Selskab. 7 (1927) 1; E. A. Hylleraas, Z. Physik 71 (1931) 739.

[7] L. Pauling, Chem. Reviews 5 (1928) 173.

wobei die Konstante Const auf Grund der Normierungsbedingung festgelegt ist. Es ist

$$\text{Const} = 4/\left(\beta^2 \sqrt{3\pi L}\right). \tag{8a}$$

Wir führen nun (1) und (8) in (4) ein und variieren L und β so lange bis J_Φ ein Minimum wird. Im Falle $2a = 1{,}06$ Å, d. h. unter der Voraussetzung, daß der Kernabstand gleich dem Abstand im nicht angeregten Molekül-Ion sei, ist diese Minimumsbedingung erfüllt, wenn $L = 4{,}47$ Å und $\beta = 0{,}74$ Å gesetzt wird. Es ist dann

$$J_\Phi = 0{,}44 \cdot 10^{-11} \text{ erg} \tag{9}$$
($2p\pi$-Zustand; Kernabstand $2a = 1{,}06$ Å; Elektronengasmethode).

Demgegenüber ist die tatsächlich vorhandene Energie $E_{2p\pi}$ des $2p\pi$-Zustandes gleich $0{,}32 \cdot 10^{-11}$ erg[8]. Es ist also $J_\Phi - E_{2p\pi} = 0{,}12 \cdot 10^{-11}$ erg $= 17$ kcal/mol.

Wird nun in Anwendung der KAW-Methode

$$\Phi = \text{Konst}\,(r_A \cos\Theta_A\, e^{-r_A/(2a_0)} + r_B \cos\Theta_B\, e^{\,r_B/(2a_0)}) \tag{10}$$

(Θ_A Winkel zwischen Richtung von r_A und z-Richtung; Θ_B Winkel zwischen Richtung von r_B und z-Richtung) gesetzt, wobei Konst wiederum durch die Normierungsbedingung festzulegen ist, so folgt durch Einführen in (4) an Stelle von (9)[9]

$$J_\Phi = 0{,}63 \cdot 10^{-11} \text{ erg} \tag{11}$$
($2p\pi$-Zustand; Kernabstand $2a = 1{,}06$ Å; KAW-Methode).

Der Unterschied $J_\Phi - E_{2p\pi} = (0{,}63 - 0{,}32) \cdot 10^{-11}$ erg $= 0{,}31 \cdot 10^{-11}$ erg $= 44$ kcal/mol ist bedeutend größer als der entsprechende Unterschied $J_\Phi - E_{2p\pi} = 0{,}12 \cdot 10^{-11}$ erg $= 17$ kcal/mol im Falle der Elektronengasmethode, woraus hervorgeht, daß die Elektronengasmethode in diesem Fall der KAW-Methode überlegen ist.

Die Tatsache, daß sich die KAW-Methode im Falle des $1s\sigma$-Zustandes, die Elektronengasmethode im Falle des $2p\pi$-Zustandes besonders eignet, ist qualitativ verständlich: Im $1s\sigma$-Zustand ist die Elektronenwolke in der Nähe der beiden Kerne besonders konzentriert,

---

[8] E. TELLER, Z. Physik **61** (1930) 458. Die angegebenen Beträge wurden durch Interpolation der von TELLER für verschiedene Kernabstände ermittelten Energiewerte erhalten.

[9] J. E. LENNARD-JONES, Trans. Faraday Soc. **25** (1929) 669. Der angegebene Wert (11) tritt in der zitierten Arbeit nicht explicite auf, kann aber leicht durch Auswertung der dort zusammengestellten Ausdrücke erhalten werden.

d. h. in Gegenden, wo das Coulombsche Feld nahezu so verläuft wie in den freien Atomen und wo daher die Testfunktion der KAW-Methode den Verlauf der tatsächlichen Wellenfunktion mit besonders guter Näherung wiedergibt, die Testfunktion der Elektronengasmethode dagegen verhältnismäßig ungeeignet ist. Umgekehrt besitzt im Falle des $2\,p\,\pi$-Zustandes die Elektronenwolke in Kernnähe (also im Bereich, wo die Testfunktion der KAW-Methode ganz besonders geeignet ist) sehr geringe Dichte. Die Stellen großer Elektronendichte liegen in gewisser Entfernung von den beiden Kernen, in Gebieten, wo sich die Testfunktion der Elektronengasmethode besonders gut an die tatsächliche Wellenfunktion anschmiegt und die Testfunktion der KAW-Methode nicht besonders geeignet ist.

Mit wachsenden Werten von a schließt sich notwendigerweise die auf Grund der KAW-Methode gewonnene Aussage der Wirklichkeit zunehmend besser an, während die Elektronengasmethode ungenauer wird. Immerhin stellt man auch noch im Falle $a = 2{,}16$ Å (Kernabstand $2a = 4{,}32$ Å) durch Wiederholung der beschriebenen Untersuchung fest, daß die Elektronengasmethode ein Ergebnis liefert, das mit dem auf Grund der KAW-Methode erhaltene Ergebnis ungefähr gleichwertig ist: Nach Teller[10] ist in diesem Fall die Energie $E_{2p\pi}$ gleich $-0{,}58 \cdot 10^{-11}$ erg; die KAW-Methode liefert den Wert $J_\Phi = -0{,}55 \cdot 10^{-11}$ erg, also den Betrag $J_\Phi - E_{2p\pi} = 0{,}03 \cdot 10^{-11}$ erg $= 4$ kcal/mol, die Elektronengasmethode dagegen den Betrag $J_\Phi = -0{,}54 \cdot 10^{-11}$ erg, also den Wert $J_\Phi - E_{2p\pi} = 0{,}04 \cdot 10^{-11}$ erg $= 6$ kcal/mol.

In Verfeinerungen der Elektronengasmethode wird in der Testfunktion der eine Faktor, der allein von der Koordinate in Richtung der Bindung abhängt, nicht wie oben so gewählt, daß er die Gestalt einer Sinus- oder Kosinusfunktion, sondern einer komplizierteren Funktion besitzt, nämlich der Wellenfunktion eines Elektrons, das sich in einem gewellten (dem Verlauf des Molekülgerüsts angepaßten) eindimensionalen Potential befindet[11].

Diese Verfeinerung führt offenbar zu einer Verbesserung der Testfunktion und damit zu einer weiteren Herabsetzung des J_Φ-Wertes. Es ist wahrscheinlich, daß dadurch im Falle des $1\,s\,\sigma$-Zustandes eine wesentliche Verbesserung der Approximation erreicht wird, so daß die

[10] E. Teller, l. c.

[11] H. Kuhn, Z. Elektrochem. **53** (1949) 165, insbes. S. 170ff.; Experientia **9** (1953) 41, insbes. S. 59.

in dieser Weise verfeinerte Elektronengasmethode möglicherweise ein Verfahren darstellt, das sich auch zur Beschreibung von σ-Bindungen eignet.

Anhang.

Auswertung der Ausdrücke für J_{Φ}.

$1s\sigma$-Zustand:

Nach Einführen von (1), (2) und (2a) in (4) kann das den ersten Summanden in (4) darstellende Integral leicht aufgelöst werden und es ergibt sich hierfür der Wert $\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m}\left[\frac{1}{b^2}+\left(\frac{\pi}{L}\right)^2\right]$. Das den zweiten Summanden in (4) bildende Integral kann nach Vornahme der Substitution $s=\frac{\varrho}{x-a}$; $s'=\frac{\varrho}{x+a}$ und kurzer Umformung auf die Gestalt

$$\frac{e_o^2}{2a}-\frac{8e_o^2}{b^2L}\left[2\int_{x=a}^{L/2}(x-a)\left(\cos\pi\frac{x}{L}\right)^2\int_{s=0}^{\infty}e^{-\frac{2(x-a)}{b}s}\cdot\frac{s\,ds}{\sqrt{1+s^2}}\,dx\right.$$
$$\left.+2\int_{x=-a}^{L/2}(x+a)\left(\cos\pi\frac{x}{L}\right)^2\int_{s'=0}^{\infty}e^{-\frac{2(x+a)}{b}s'}\cdot\frac{s'\,ds'}{\sqrt{1+s'^2}}\,dx\right] \tag{12}$$

gebracht werden. Das darin auftretende Integral $\int_{s=0}^{\infty}e^{-\frac{2(x-a)}{b}s}\cdot\frac{s\,ds}{\sqrt{1+s^2}}$ kann durch partielle Integration in die Form $\frac{2(x-a)}{b}\int_{0}^{\infty}e^{-\frac{2(x-a)}{b}s}\cdot\sqrt{1+s^2}\,ds-1$ übergeführt werden. Nach GRÖBNER und HOFREITER[12] ist

$$p\int_{0}^{\infty}e^{-ps}\sqrt{1+s^2}\,ds=\frac{\pi}{2}\left[S_1(p)-N_1(p)\right]$$

und somit

$$\int_{s=0}^{\infty}e^{-\frac{2(x-a)}{b}s}\cdot\frac{s\,ds}{\sqrt{1+s^2}}=\frac{\pi}{2}\left[S_1\left(\frac{2(x-a)}{b}\right)-N_1\left(\frac{2(x-a)}{b}\right)-\frac{2}{\pi}\right].$$

[12] W. GRÖBNER und N. HOFREITER, Integraltafel, II. Teil (Wien 1950), S. 196, Formel 513.7.

Hierin bedeuten S_1 bzw. N_1 die erste Struwesche bzw. Neumannsche Funktion. (Diese Funktionen sind tabelliert[13].) In derselben Weise kann das in (12) auftretende Integral $\int_{s'=o}^{\infty} e^{-\frac{2(x+a)}{b}s'} \cdot \frac{s'\,ds'}{\sqrt{1+s'^2}}$ behandelt werden und man erhält so schließlich aus (4) die Beziehung:

$$J_\Phi = \frac{h^2}{8\pi^2 m}\left[\frac{1}{b^2}+\left(\frac{\pi}{L}\right)^2\right] + \frac{e_o^2}{2a} - \frac{4\pi e_o^2}{b^2 L}\left\{\int_{x=a}^{L/2}(x-a)\cdot\left[S_1\left(\frac{2(x-a)}{b}\right) - N_1\left(\frac{2(x-a)}{b}\right) - \frac{2}{\pi}\right]\cdot\left(1+\cos 2\pi\frac{x}{L}\right)dx + \int_{x=-a}^{L/2}(x+a)\cdot\left[S_1\left(\frac{2(x+a)}{b}\right) - N_1\left(\frac{2(x+a)}{b}\right) - \frac{2}{\pi}\right]\cdot\left(1+\cos 2\pi\frac{x}{L}\right)dx\right\} \quad (13)$$

Die in (13) stehenden Integrale über Funktionen von x wurden graphisch ausgewertet. Die Berechnung wurde für eine Reihe verschiedener Werte der Parameter L und b wiederholt, solange bis der resultierende J_Φ-Wert durch Änderung der Parameterwerte nicht mehr unterschritten werden konnte.

$2p\pi$-Zustand:

Im Falle der Testfunktion (1) (8) ergibt sich an Stelle von (12) der Ausdruck

$$\frac{e_o^2}{2a} - \frac{16\,e_o^2}{3\beta^4 L}\left[2\int_{s=o}^{\infty}\frac{s^3}{\sqrt{1+s^2}}\int_{x=a}^{L/2}(x-a)^3\left(\cos\pi\frac{x}{L}\right)^2 e^{-\frac{2(x-a)}{\beta}s}\,dx\,ds + 2\int_{s'=o}^{\infty}\frac{s'^3}{\sqrt{1+s'^2}}\int_{x=-a}^{L/2}(x+a)^3\left(\cos\pi\frac{x}{L}\right)^2 e^{-\frac{2(x+a)}{\beta}s'}\,dx\,ds'\right]. \quad (14)$$

Darin kann das Integral $\int_{x=a}^{L/2}(x-a)^3\left(\cos\pi\frac{x}{L}\right)^2 e^{-\frac{2(x-a)}{\beta}s}\,dx$ durch partielle Integration gemäß $\int u\,dv = uv - \int v\,du$ mit

$$u = (x-a)^3\left(\cos\pi\frac{x}{L}\right)^2 = (x-a)^3\,\frac{1}{2}\left(1+\cos 2\pi\frac{x}{L}\right);\quad dv = e^{-\frac{2(x-a)}{\beta}s}dx$$

auf die Form

$$\int_{x=a}^{L/2}\frac{\beta}{2s}e^{-\frac{2(x-a)}{\beta}s}\left[-(x-a)^3\,\frac{1}{2}\left(\sin 2\pi\frac{x}{L}\right)\frac{2\pi}{L} + \frac{1}{2}\left(1+\cos 2\pi\frac{x}{L}\right)3(x-a)^2\right]dx$$

[13] E. Jahnke und F. Emde, Tafeln höherer Funktionen, Leipzig 1948, S. 191 und 213.

gebracht werden. Nach einer weiteren, in analoger Weise durchgeführten partiellen Integration folgt weiter der Ausdruck

$$\int_{x=a}^{L/2} \left(\frac{\beta}{2s}\right)^2 e^{-\frac{2(x-a)}{\beta}s} \left[3(x-a)\left(1+\cos 2\pi\frac{x}{L}\right)\right.$$
$$\left. -3\frac{2\pi}{L}(x-a)^2\sin 2\pi\frac{x}{L} - \frac{1}{2}\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2(x-a)^3\cos 2\pi\frac{x}{L}\right] dx.$$

Damit geht der erste Summand unter der eckigen Klammer von (14) in die Beziehung

$$2\int_{x=a}^{L/2}\left[3(x-a)\left(1+\cos 2\pi\frac{x}{L}\right) - 3\frac{2\pi}{L}(x-a)^2\sin 2\pi\frac{x}{L}\right.$$
$$\left. -\frac{1}{2}\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2(x-a)^3\cos 2\pi\frac{x}{L}\right]\frac{\beta^2}{4}\int_{s=0}^{\infty}\frac{s^3}{s^2\sqrt{1+s^2}}\cdot e^{-\frac{2(x-a)}{\beta}s}\,ds\,dx$$

über. Der zweite Summand unter der eckigen Klammer von (14) kann in analoger Weise wie der erste umgeformt und weiter wie im Anschluß an (12) vorgegangen werden. Analog zu (13) ergibt sich dann die Beziehung:

$$J_\Phi = \frac{h^2}{8\pi^2 m}\left[\frac{1}{\beta^2}+\left(\frac{\pi}{L}\right)^2\right] + \frac{e_0^2}{2a} - \frac{4\pi e_0^2}{\beta^2 L}\left\{\int_{x=a}^{L/2}(x-a)\left[S_1\left(\frac{2(x-a)}{\beta}\right)\right.\right.$$
$$\left. N_1\left(\frac{2(x-a)}{\beta}\right) - \frac{2}{\pi}\right]\left[1+\cos 2\pi\frac{x}{L} - 2\pi\frac{x-a}{L}\sin 2\pi\frac{x}{L}\right.$$
$$\left. -\frac{1}{6}\left(2\pi\frac{x-a}{L}\right)^2\cdot\cos 2\pi\frac{x}{L}\right]dx + \int_{x=-a}^{L/2}(x+a)\left[S_1\left(\frac{2(x+a)}{\beta}\right)\right.$$
$$\left. N_1\left(\frac{2(x+a)}{\beta}\right) - \frac{2}{\pi}\right]\left[1+\cos 2\pi\frac{x}{L} - 2\pi\frac{x+a}{L}\sin 2\pi\frac{x}{L}\right.$$
$$\left.\left. -\frac{1}{6}\left(2\pi\frac{x+a}{L}\right)^2\cdot\cos 2\pi\frac{x}{L}\right]dx\right\}. \quad (15)$$

Die darin auftretenden Integrale wurden wie im Falle von (13) graphisch ausgewertet.

Marburg (Lahn), Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

Aktivierte Diffusion in porösen Adsorbentien.

Von

R. A. W. Haul.

(Mit 11 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 26. 10. 53.)

Mit Hilfe einer Sorptionswaage wurden Adsorptionsgeschwindigkeiten an geformten Adsorbentien bei konstantem Gasdruck gemessen. Geschwindigkeitsbestimmend sind Transportvorgänge im porösen Adsorbens, die aus molekularer Raumdiffusion und Oberflächendiffusion bestehen. Die Lösung der Diffusionsgleichung für die gegebenen Randbedingungen ergibt zunächst effektive Diffusionskoeffizienten. Hieraus können unter Berücksichtigung der aus Permeabilitätsmessungen bestimmten Diffusionskoeffizienten der Knudsenschen Strömung „Oberflächendiffusionskoeffizienten" ermittelt werden.

Als Beispiel wird die Diffusion von n-Butan in Formlingen aus „Linde Silica" in Abhängigkeit von der Temperatur, der Porosität und der Oberflächenkonzentration untersucht. Die Oberflächendiffusionskoeffizienten (D_s) sind von der Größe 1 bis $10 \cdot 10^{-5}$ [cm²/sec]. Aus der Temperaturabhängigkeit ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 2900 [cal/mol] bei einer Adsorptionswärme von 6000 [cal/mol] und ein D_{s_0}-Wert für die Oberflächendiffusion ohne Hemmung von $1{,}2 \cdot 10^{-2}$ [cm²/sec]. Der Oberflächendiffusionskoeffizient nimmt mit sinkender Porosität des Adsorbens ab. Die Abhängigkeit von der Oberflächenkonzentration wird nach verschiedenen Methoden untersucht. Im Bereich der Monoschicht mit y_m Millimol Butan pro Gramm Adsorbens ist D_s praktisch konstant und fällt unterhalb etwa 0,7 y_m ab.

Der Begriff „Oberflächendiffusion" wird erörtert und mit Rücksicht auf die komplexen Verhältnisse in porösen Adsorbentien der allgemeinere Ausdruck „aktivierte Diffusion" bevorzugt.

I. Einführung.

Die Strömung von Gasen und Dämpfen durch poröse Stoffe oder Systeme aus einzelnen Kapillaren ist gerade in letzter Zeit sowohl experimentell als auch theoretisch unter verschiedenen Gesichtspunkten untersucht worden. Bekanntlich erfolgt der Stofftransport je nach dem Verhältnis der mittleren freien Weglänge der Molekeln zum Porendurchmesser durch Poiseuillesche oder durch Knudsensche Strömung. Bei Adsorption der Molekeln kann zusätzlich ein Transport entlang der

Porenoberflächen auftreten. Dieser ist um so wesentlicher, je größer das Verhältnis des Porenumfanges zum Porenquerschnitt ist und kann bei Porenradien unterhalb 10^{-6} [cm] den Hauptanteil des Stofftransportes bilden.

Das Auftreten von Oberflächendiffusion bei der Durchströmung poröser Stoffe wurde zuerst von Wicke[1] experimentell festgestellt und ist inzwischen besonders von Carman und Mitarbeitern[2] für den stationären Zustand weiter untersucht worden. Demgegenüber haben Barrer und Mitarbeiter[3] auch die nichtstationären Verhältnisse bei der Durchströmung behandelt und auf mögliche Unterschiede beider Methoden hingewiesen, die sich anscheinend als Folge der Porenstruktur ergeben.

Zur Beobachtung der Oberflächendiffusion hat der Verfasser in einer früheren Arbeit[4] ein andersartiges Meßprinzip benutzt. Hierbei wurde eine bekannte Menge der Substanz in dünner Schicht auf die Stirnfläche eines zylindrischen Formlings des Adsorbens gebracht und deren Ausbreitung mit einer speziellen, empfindlichen Waage zeitlich verfolgt. Die Versuchsbedingungen waren derart, daß vorwiegend Oberflächentransport erfolgte.

In Fortführung dieser Arbeitsrichtung wurden nunmehr Adsorptionsgeschwindigkeiten nach einer allgemeiner anwendbaren Methode gemessen und als Beispiel die Diffusion von *n*-Butan in Formlingen aus „Linde Silica" untersucht[5].

II. Meßprinzip und Theoretisches.

Bei den in der Literatur[6] gelegentlich beschriebenen Messungen von Adsorptionsgeschwindigkeiten waren die geometrischen Bedingungen so wenig definiert, daß eine quantitative Auswertung der Diffusions-

[1] E. Wicke und R. Kallenbach, Kolloid-Z. **97** (1941) 135.

[2] P. C. Carman, Proc. Roy. Soc. [London] Serie A **203** (1950) 55; P. C. Carman und P. le R. Malherbe, Proc. Roy. Soc. [London] Serie A **203** (1950) 165; P. C. Carman und F. A. Raal, Proc. Roy. Soc. [London] Serie A **209** (1951) 38; P. C. Carman, Proc. Roy. Soc. [London] Serie A **211** (1952) 526.

[3] R. M. Barrer und J. A. Barrie, Proc. Roy. Soc. [London] Serie A **213** (1952) 250, dort weitere Arbeiten.

[4] R. A. W. Haul, Angew. Chem. **62** (1950) 10.

[5] R. A. W. Haul, Nature [London] **171** (1953) 519.

[6] Siehe z. B. St. Brunauer, The Adsorption of Gases and Vapours, Princeton, 1945, Chapter XIII.

vorgänge nicht möglich war. DAMKÖHLER[7] hat diese Verhältnisse zuerst grundlegend diskutiert.

Bei den vorliegenden Messungen befand sich das Adsorbens in einer einseitig geschlossenen zylindrischen Metallhülse. Während der Adsorption wurde der Druck und damit die Oberflächenkonzentration an der Begrenzungsfläche des Adsorbens konstant gehalten. Die adsorbierte Menge wurde mit einer Sorptionswaage zeitlich verfolgt.

Bekanntlich wird die Geschwindigkeit der Adsorption in porösen Stoffen durch die Transportvorgänge bestimmt, während die Adsorption selbst außerordentlich rasch erfolgt [10^{-6} bis 10^{-10} sec]. Zur Auswertung der Messungen ist daher eine Lösung der allgemeinen Differentialgleichung der Diffusion

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \tag{1}$$

unter Berücksichtigung folgender Randbedingungen zu verwenden:

für	$t \geqq 0$	an der Stelle	$x = 0$		Konz. im Adsorbens	$c = c_\infty$
„	$t = 0$	„	„	$x > 0$	„	„	$c = 0$
„	$t \to \infty$	„	„	$0 < x < L$	„	„	$c = c_\infty$
„	$t \geqq 0$	„	„	$x = L$	„	„	$\frac{\partial c}{\partial x} = 0$,

wobei L die Länge des zylindrischen Formlings ist. Dann ist die Konzentrationsverteilung bei Annahme eines konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten[8]

$$c_t = c_\infty + \frac{2}{L} \sum_{n=o}^{\infty} e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{4} \cdot \frac{D \cdot t}{L^2}} \cdot \cos\left\{\frac{(2n+1)}{2L} \cdot \pi \cdot (L - x)\right\} \cdot \frac{2L(-1)^{n+1} c_\infty}{(2n+1)\pi}. \tag{2}$$

Durch Integration ergibt sich hieraus die zur Zeit t im Adsorbens vom Querschnitt A adsorbierte Menge:

$$w_t = \int_0^L c_t \cdot A \cdot dx = A \cdot L \cdot c_\infty \left\{1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=o}^{\infty} \frac{e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{4} \cdot \frac{Dt}{L^2}}}{(2n+1)^2}\right.$$

$$\frac{w_t}{w_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=o}^{\infty} \frac{e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{4 L^2}}}{(2n+1)^2}. \tag{3}$$

[7] I. DAMKÖHLER, Z. physik. Chem., Abt. A 174 (1935) 222.

[8] Siehe z. B.: a) H. S. CARSLAW und J. C. JAEGER, Conduction of Heat in Solids, Oxford 1947; b) R. M. BARRER, Diffusion in and through solids, Cambridge 1951; c) W. JOST, Diffusion in Solids, Liquids, Gases, New York 1952.

Auf Grund dieser Gleichung kann der effektive Diffusionskoeffizient D_e in folgender Weise ermittelt werden:

a) Für $\frac{w_t}{w_\infty} = 0{,}5$ ist $\frac{D_e \cdot t}{L^2} = \xi = 0{,}198$. D_e ergibt sich daher unmittelbar aus der Halbwertzeit, $t/2$ in sec für $\frac{w_t}{w_\infty} = 0{,}5$

$$D_{e_{(t/2)}} = \frac{0{,}198 \cdot L^2}{t/2} \tag{4}$$

Fehler in der Nullzeit des Experimentes können allerdings bei kleinen Werten $t/2$ den D_e-Wert merklich beeinflussen.

b) Es ist daher vorteilhafter D_e aus den Gradienten der experimentellen und theoretischen Kurve, w_t/w_∞ gegen t bzw. ξ zu ermitteln, wie dies in Abb. 6 veranschaulicht ist.

$$D_{e_{(\mathrm{grad})}} = \frac{\Delta \xi \cdot L^2}{\Delta t}. \tag{5}$$

c) Oberhalb w_t/w_∞ etwa 0,5 ist die erste Näherung von (3) ausreichend. D_e ergibt sich daher aus der Neigung der für größere t-Werte erhaltenen Geraden im Diagramm log $(1 - w_t/w_\infty)$ gegen t (s. Abb. 7).

$$\log (1 - w_t/w_\infty) = -1{,}07 \cdot \frac{D_e}{L^2} \cdot t - 0{,}092$$

$$D_{e_{(\log)}} = \frac{L^2 \Delta \{\log (1 - w_t/w_\infty)\}}{1{,}07 \cdot \Delta t}. \tag{6}$$

Anhaltspunkte für eine Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten können bereits dadurch gewonnen werden, daß D_e nach b) für verschiedene w_t/w_∞ Werte berechnet wird. Kürzlich haben Crank und Mitarbeiter[9], sowie Prager[10] rechnerische Methoden angegeben, die eine Ermittlung von konzentrationsabhängigen Diffusionsmessungen aus Sorptionsmessungen unter den obigen Grenzbedingungen ermöglichen.

Im folgenden wird das Verfahren von Prager verwendet, bei dem nur der Anfangsteil der Diffusion, bis etwa $w_t/w_\infty = 0{,}5$, berücksichtigt wird. Das System kann dann als halb-unendlich behandelt werden und für die obigen Randbedingungen ergibt sich:

$$c_t = c_\infty \left(1 - erf \frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

$$w_t = \frac{A \cdot c_\infty}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{Dt}. \tag{7}$$

[9] J. Crank und M. E. Henry, Trans. Farad. Soc. **45** (1949) 1119.

[10] St. Prager, J. Chem. Physics **19** (1951) 537.

Das Prinzip der Methode besteht nun darin, die wahre Funktion $D(c)$ durch eine Stufenfunktion anzunähern. Der betrachtete Konzentrationsbereich wird hierzu in gleich große Abschnitte eingeteilt und angenommen, daß $D(c)$ jeweils einen konstanten Wert hat. Bezüglich methodischer Einzelheiten kann auf die Originalarbeit verwiesen werden[11].

Schließlich kann die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten in der Weise ermittelt werden, daß man das Adsorbens bereits mit einer gewissen Stoffmenge (w_i) belädt und dann Adsorptionsgeschwindigkeiten für genügend kleine Konzentrationsdifferenzen mißt. Aus der folgenden Beziehung[11] erhält man so differentielle Diffusionskoeffizienten.

$$\frac{w_\infty - w_t}{w_\infty - w_i} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-\frac{(2n+1)^2\pi^2}{4} \cdot \frac{Dt}{L^2}}}{(2n+1)^2} . \tag{8}$$

Die Messungen liefern zunächst effektive Diffusionskoeffizienten (D_e). Um hieraus Oberflächen-Diffusionskoeffizienten (D_s) zu ermitteln, muß der Anteil der Raumdiffusion berücksichtigt werden. Unter den hier eingehaltenen Versuchsbedingungen kann die Poiseuillesche Strömung außer acht bleiben und es kommt lediglich der Beitrag der als Diffusion zu behandelnden Knudsenschen Molekularströmung in Betracht. Nach Damköhler[7] und Barrer[3] gilt:

$$D_e = D_s + \frac{1}{\beta} D_k , \tag{9}$$

wobei D_k der Diffusionskoeffizient der molekularen Raumdiffusion ist und

$$\frac{1}{\beta} = \frac{\partial c_g}{\partial c_s}$$

c_g = Mole Substanz im Porenraum pro cm³ Adsorbens,
c_s = Mole adsorbierter Substanz pro cm³ Adsorbens.

Daraus ergibt sich:

$$\frac{1}{\beta} = \frac{\varepsilon}{\varrho\,(1-\varepsilon)} \cdot \frac{1}{RT} \frac{\partial p}{\partial y} = 7{,}29 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \cdot \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial p}{\partial y} , \tag{10}$$

wobei p den Druck (in Torr) und y die adsorbierte Menge pro Gramm Adsorbens (in Millimol) bedeutet. ε ist die Porosität des Adsorbens [s. Gl. (15)] und ϱ dessen Substanzdichte 2,2 [g/cm³].

[11] Die Bezeichnungsweise bei Prager ist: $c_\infty \equiv c_f$; $c_\infty \cdot \sqrt{\frac{D}{\pi}} \equiv K(c_f)$.

D_k wird aus Permeabilitätsmessungen mit einem nicht adsorbierten Gas (Molekulargewicht M_i, z. B. Helium, Luft bei Zimmertemperatur) bestimmt. Wenn die Permeabilität B_i in $\left[\frac{\text{millimole} \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{dyn/cm}^2}\right]$ für eine Temperatur T_i gegeben ist und die Druckdifferenz Δp [Torr] beträgt bei einer Länge L [cm] des Formlings, so ergibt sich der Diffusionskoeffizient wie folgt:

$$\text{Mengenstrom} = \frac{B_i \cdot \Delta p \cdot 1333}{L} = -D_k \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \left[\frac{\text{millimole}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec}}\right]. \quad (11)$$

Hierbei ist die Konzentrationsdifferenz in Millimol pro cm³ Formling anzugeben.

$$\Delta c = \frac{1.333 \cdot 10^6 \cdot \varepsilon \cdot \Delta p}{R \cdot T_i} \quad [R \text{ in erg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}]. \quad (12)$$

Somit ist:

$$D_{k(M_i, T_i)} = 8{,}314 \cdot 10^4 \cdot \frac{B_i \cdot T_i}{\varepsilon} \text{ [cm}^2\text{/sec]} \quad (13)$$

bzw.

$$D_{k(C_4H_{10};\,0°C)} = D_{k(M_i, T_i)} \cdot \sqrt{\frac{M_i}{58} \cdot \frac{273{,}2}{T_i}}. \quad (14)$$

III. Durchführung der Messungen.

Die Versuchsanordnung ist in Abb. 1 skizziert und besteht im wesentlichen aus folgenden Teilen:

A. Die Waage.

Die bereits früher beschriebene[4], empfindliche Waage wurde so verändert, daß kleine Waagschalen an den Enden des 50 mm langen Waagebalkens mit Hilfe von Achatschneiden an dünnen Glasfäden aufgehängt wurden. Die Metallhülse mit dem Adsorbens befand sich in dem einen Waagschälchen, das in einem Ansatzrohr etwa 30 cm unterhalb der Waage hing. Die Waage war in einem mit Planschliff abgedichteten Glasgefäß angeordnet, wobei sämtliche Manipulationen, wie Arretierung oder Verschiebung von Reitergewichten durch hochvakuumdichte Schliffe von außen vorgenommen werden konnten. Die Auswechselung von Reitergewichten erfolgte durch einen seitlich angebrachten Schliff.

Maximale Empfindlichkeit der Waage: pro 1 mg Überlastung $\tan g\, \alpha = 0{,}10$; kleinste noch meßbare Gewichtsänderung: 0,03 mg; adsorbierte Stoffmengen: 4 bis 130 mg; Gewicht des Adsorbens etwa 0,3 g, der Metallhülse etwa 3 g.

B. Das Adsorbens.

Für die Messungen wurde „Linde Silica“[12] verwendet, das durch Verbrennung silicium-organischer Verbindungen hergestellt wird und aus feinst verteiltem, röntgenamorphem Siliciumdioxyd besteht, mit

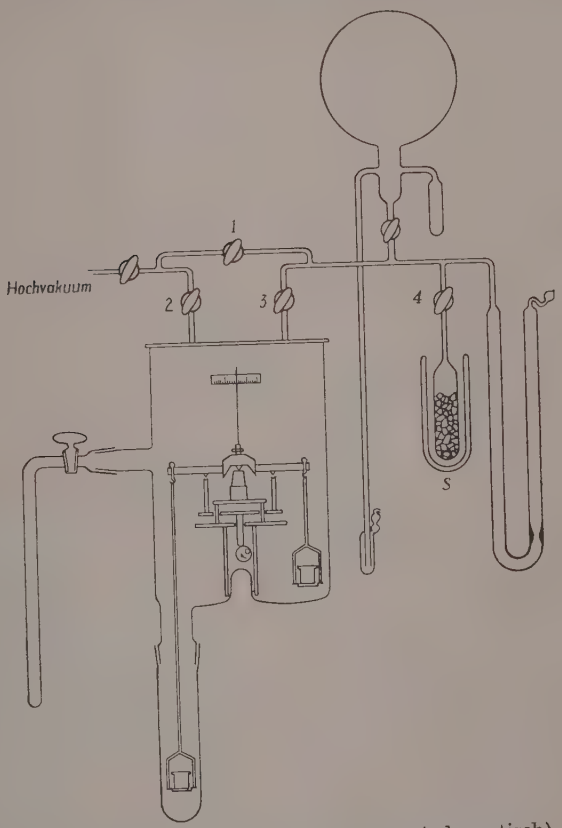


Abb. 1. Versuchsanordnung (schematisch).

einer Oberfläche von etwa 300 m^2/g. Etwa 0,3 g wurden in einseitig geschlossene Metallhülsen aus rostfreiem Stahl, Durchmesser 6,8 mm, Höhe 13 mm, mit Drucken bis etwa 200 Atm eingepreßt. Die Preßvorrichtung war derart, daß auf die Metallhülsen ein gleichweites Rohr zur Aufnahme der anfangs sehr voluminösen Substanz aufgeschraubt

[12] Hergestellt von „The Linde Air Products Co.“, New York.

wurde. Die Porosität der Formlinge ergibt sich aus den geometrischen Abmessungen und dem nach Entgasen bestimmten Substanzgewicht (m)

$$\varepsilon = 1 - \frac{m}{\varrho \cdot r^2 \pi \cdot L} \,. \tag{15}$$

C. Der Thermostat.

Die Messungen wurden im Temperaturbereich von 0 bis $-80°$ C, mit Hilfe des bereits an anderer Stelle von Haul und Theron[13] beschriebenen Thermostaten ausgeführt. Hierbei wurde Trockeneis als Kältemittel verwendet und die Temperatur elektronisch kontrolliert. Als Behälter diente ein 10 l Dewargefäß. Die Temperatur wurde mit einem Kupfer/Konstantan Thermoelement und Potentiometer an der Außenwandung des Schutzrohres gemessen, in welchem sich die Waagschale mit dem Adsorbens befand. Die Temperaturschwankungen waren geringer als $\pm$ 0,1° C.

D. Konstanthaltung des Druckes und Gang der Messung.

Nachdem bei geschlossenem Hahn 3 das Adsorbens bei 180° C bis zum Erreichen von Klebevakuum entgast war, wurde dies auf die Meßtemperatur gebracht. Inzwischen wurde an dem im Gefäß S befindlichen Silicagel bei einer konstanten Temperatur von 0° C und geschlossenem Hahn 1 Butan bis zu dem gewünschten Druck adsorbiert und Hahn 4 geschlossen. Dann wurde ein höherer Butandruck eingelassen, so daß nach Schließen von Hahn 2 und Öffnen von Hahn 3 bei Versuchsbeginn sich der Meßdruck bereits einstellte. Unmittelbar anschließend wurde Hahn 4 wieder geöffnet, und da die Menge des Silicagels mehr als hundertmal größer war als die Adsorbensmenge des Formlings, blieb der Butandruck während der Messung unverändert.

Das verwendete n-Butan (C. P. der Firma Matheson & Co., East Rutherford, N. J., USA.) wurde durch Ad- und Desorption nachgereinigt. Die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Dampfdrucke stimmten mit Literaturdaten[14] überein.

IV. Adsorptionsisothermen und Adsorptionswärmen.

Die Kenntnis der Adsorptionsisothermen ist für die Auswertung und Diskussion der Diffusionsmessungen erforderlich, nämlich zur Bestimmung des Koeffizienten $1/\beta$ und der Adsorptionswärme Q. Mit

[13] R. A. W. Haul und J. J. Theron, J. Sci. Instruments 28 (1951) 236.

[14] M. P. Doss, Physical Constants of the principal Hydrocarbons. The Texas Company, New York 1943.

Hilfe einer konventionellen volumetrischen Apparatur wurden Adsorptionsisothermen im Bereich von 0 bis —80° C an dem pulverförmigen „Linde Silica" gemessen. Vergleichsweise ergaben sich Isothermendaten aus den Geschwindigkeitsmessungen mit der Sorptionswaage. Innerhalb des Bereiches der Monoschicht stimmen beide genau

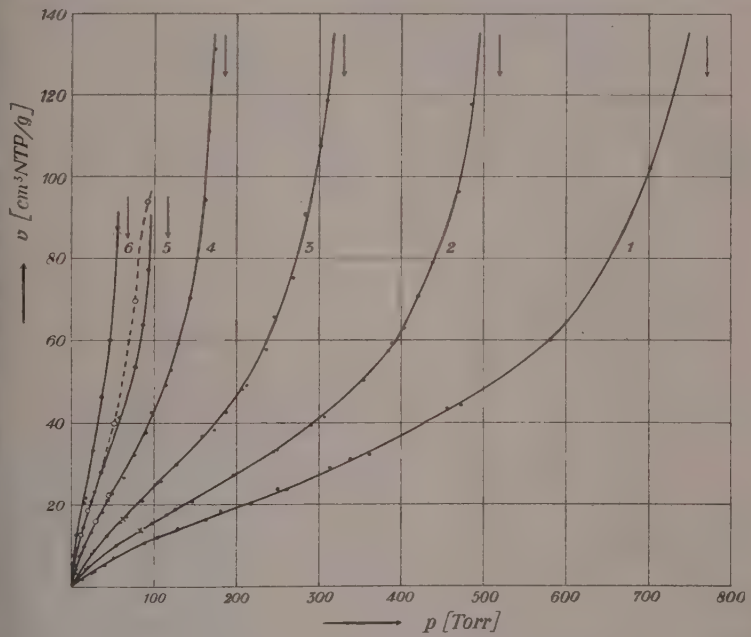


Abb. 2. Adsorptionsisothermen.
● Adsorption, × Desorption an pulverförmigem „Linde Silica", volumetrische Methode. — Messungen an Formling aus „Linde Silica", ○ Sorptionswaage.
1. 0; 2. —10,1; 3. —21,0; 4. —33,0; 5. —42,7; 6. —51,2° C.

überein, oberhalb adsorbiert der Formling infolge zusätzlich auftretender Kapillarkondensation stärker (Abb. 2). Für die Untersuchung der Oberflächendiffusion kommt dieses Gebiet jedoch nicht in Betracht, da dann der Stofftransport zum Teil auch in flüssiger Phase erfolgt und die Verhältnisse zu komplex sind.

Wie ein Vergleich der Abb. 3a und 3b zeigt, ergibt sich nur im BET-Diagramm eine geradlinige Abhängigkeit, während die Messungen mit der Hüttig-Isotherme nicht beschrieben werden können. Offenbar ist der im System Butan/Silica verhältnismäßig kleine C-Wert für

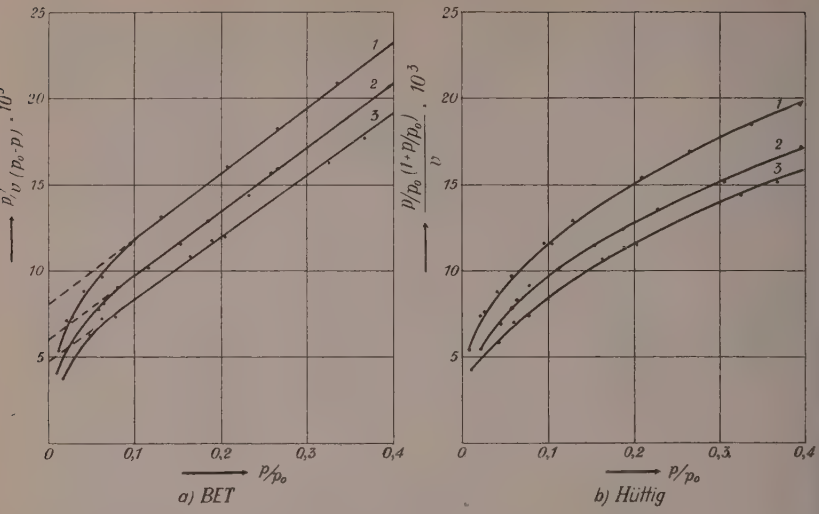
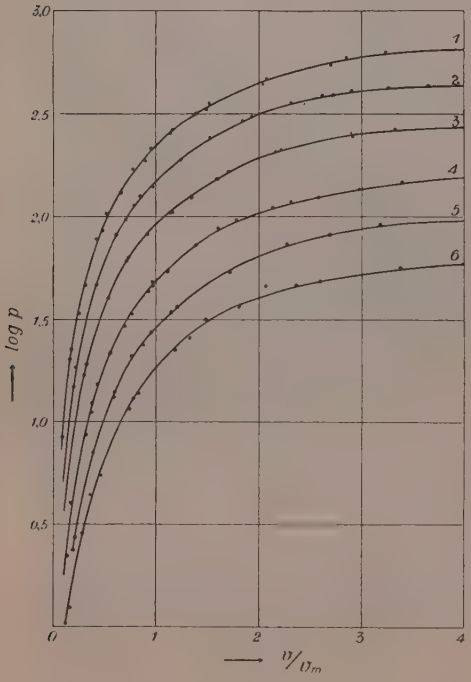


Abb. 3. BET und Hüttig Diagramm. 1. 0; 2. —33,0; 3. —51,2° C.



dieses Verhalten verantwortlich. Bekanntlich ergibt sich aus dem C-Wert näherungsweise der Unterschied zwischen der mittleren Adsorptionswärme in der Monoschicht und der Verdampfungswärme. Im vorliegenden Fall erhält man 940 cal/mol, etwa 16% der Adsorptionswärme, während sich vergleichsweise für Argon bzw. Stickstoff/Silicagel etwa 600 bzw. 750 cal/mol entsprechend 40

Abb. 4. Adsorptionsisothermen. Darstellung zur Berechnung von Adsorptionswärmen. 1. 0; 2. —10,1; 3. —21,0; 4. —33,0; 5. —42,7; 6. —51,2° C.

bzw. 56% ergeben. Die molekularen Anziehungskräfte zwischen Adsorbens und Butan sind also nur wenig größer als zwischen Butanmolekeln innerhalb der Flüssigkeit.

Tabelle 1.

Meßtemp. t °C	V_m BET cm³ NTP/g	Flächenbedarf Å²/Molekel	Oberfläche cm²/g	C BET
0	21,2	32,2	183	5,82
— 10,1	21,8	31,8	186	6,00
— 21,0	22,6	31,2	189	6,25
— 33,0	23,4	30,7	193	7,15
— 42,7	24,1	30,3	196	7,74
— 51,2	25,6	30,0	205	8,23

Die Oberfläche des Adsorbens ergibt sich in üblicher Weise aus den V_m-Werten (Tab. 1). Der Flächenbedarf einer Butanmolekel wurde hierbei aus der Dichte des als kubisch-dicht gepackt angenommenen flüssigen Butans ermittelt. Die so resultierende Oberfläche beträgt nur etwa 65% der „Stickstoff"-Oberfläche in Übereinstimmung mit Angaben in der Literatur[6].

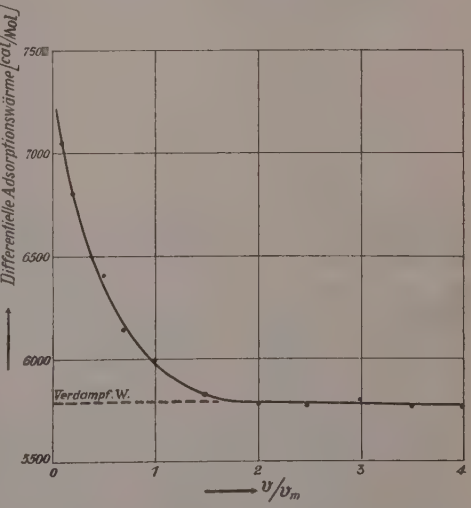


Abb. 5. Adsorptionswärmen in Abhängigkeit von der Oberflächenbelegung.

Unter Verwendung der Clausius-Clapeyronschen Beziehung wurden aus den Isosteren differentielle Adsorptionswärmen berechnet. Die notwendigen Daten können einer Darstellung der Isothermen im $\log p$ gegen v/v_m Diagramm besonders übersichtlich entnommen werden (Abb. 4). Aus Abb. 5 ist die übliche starke Abnahme der Adsorptionswärme mit zunehmender Oberflächenbedeckung im Bereich unterhalb der Monoschicht ersichtlich.

V. Diffusionsmessungen.

Für verschiedene Temperaturen sowie verschiedene Porositäten und Oberflächenbelegungen des Adsorbens wurden in der beschriebenen Weise Adsorptionsgeschwindigkeiten gemessen. Als Beispiel ist eine Meßreihe in Abb. 6 veranschaulicht, in der die relative adsorbierte

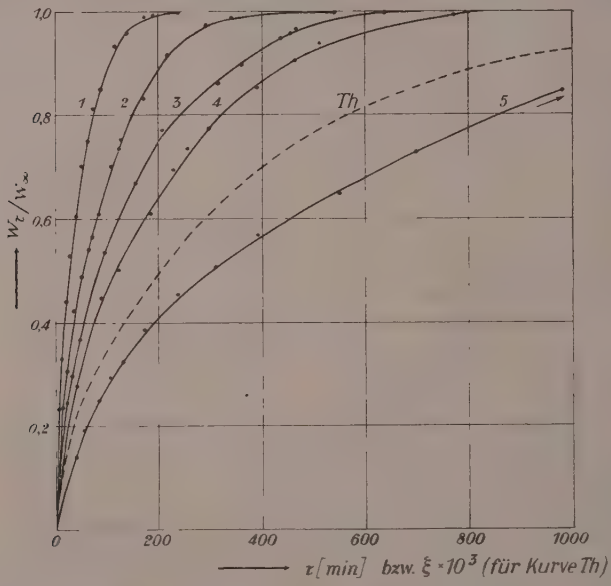


Abb. 6. Beispiel einer Meßreihe von Adsorptionsgeschwindigkeiten. 1. −14,3; 2. −30,8; 3. −44,5; 4. −58,0; 5. −79,5° C. Th. theoretische Kurve, Gl. (3).

Menge in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen ist. Während bei −14° C bereits nach etwa 3 Std. Gleichgewicht erreicht war, betrugen die Versuchszeiten bei tieferen Temperaturen bis zu 30 Std. Für die Durchführung der Messungen war es daher wesentlich, daß die Temperatur mit Hilfe des Thermostaten auch über lange Zeiten konstant gehalten werden konnte. Da die Adsorption sehr langsam erfolgte, das Adsorbens sich in einer Metallhülse befand und der Butandruck im Meßgefäß mindestens einige Millimeter betrug, sind Störungen der Geschwindigkeitsmessungen durch die bei der Adsorption auftretenden Wärmeeffekte nicht zu befürchten.

Die Auswertung der Versuche kann, wie bereits erwähnt, in verschiedener Weise erfolgen, und in Tab. 2 sind für zwei Beispiele die so berechneten Diffusionskoeffizienten zusammengestellt.

Tabelle 2.

Nr./ε	$D_e \cdot 10^5$ cm²/sec					
t °C/y_∞	$D(t/2)$	w_t/w_∞	D_{grad}	$\bar{D}_{\text{grad}}$	$D_{\log}$	$D_{\sqrt{t}}$
		0,25	8,00			
		0,35	7,42			
13/0,53		0,45	7,20			
	7,73	0,55	7,20	7,20	7,19	6,95
— 14,4/0,896		0,65	7,52			
		0,75	8,31			
		0,85	8,75			
		0,25	1,99			
		0,35	1,67			
16/0,53		0,45	1,65			
	1,83	0,55	1,64	1,65	1,65	1,62
— 58,0/0,953		0,65	1,66			
		0,75	1,74			
		0,85	2,31			

Im allgemeinen wich $D_{t/2}$ [Gl. (4)] von den übrigen Werten etwas ab, da die Einstellung konstanter Bedingungen (Druck, Temperatur des eingelassenen Butans) einige Zeit dauerte, so daß die Nullzeit der Experimente nicht genau definiert war. D_{grad} [Gl. (5)] nahm stets mit fortschreitender Diffusion, d. h. steigenden w_t/w_∞ Werten und damit wachsender Oberflächenbelegung zu. Hieraus kann jedoch noch nicht die wirkliche Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten ermittelt werden, da der Ableitung von Gl. (3) ein konstanter Diffusionskoeffizient zugrunde liegt. In Abb. 7 ist für die gleichen Versuche $\log(1 - w_t/w_\infty)$ gegen t aufgetragen. Die aus der Neigung der Geraden erhaltenen $D_{\log}$-Werte [Gl. (6)] stimmten mit den Mittelwerten aus D_{grad} für w_t/w_∞ 0,45 und 0,55 überein. Schließlich sollte für den Anfangsteil der Diffusion w_t linear mit $\sqrt{t}$ zunehmen [Gl. (7)], wie dies in Abb. 7 veranschaulicht ist. Die sich so ergebenden Diffusionskoeffizienten $D_{\sqrt{t}}$ stimmten ebenfalls mit den übrigen Werten überein, lediglich bei kleinen Oberflächenbelegungen ($y/y_m < 0{,}5$) traten Abweichungen auf, wenn das Adsorbens nicht vollständig entgast war.

Alle im folgenden angegebenen Diffusionskoeffizienten wurden aus dem logarithmischen Diagramm berechnet.

Zur Berechnung von Oberflächendiffusionskoeffizienten aus den so ermittelten effektiven Diffusionskoeffizienten ist der Anteil der Raumdiffusion zu berücksichtigen. Hierzu wurden aus den von Carman und

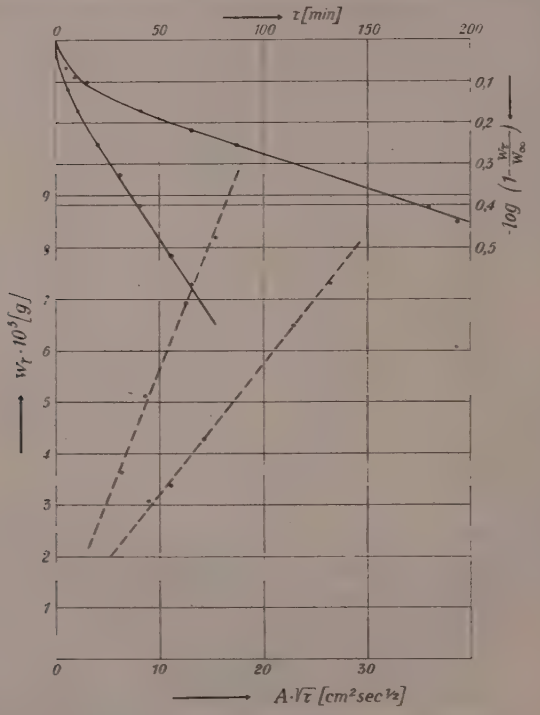


Abb. 7. Zur Ermittlung von Diffusionskoeffizienten nach Gl. (6) bzw. (7) für Exp. 13 und 16 als Beispiel.

Malherbe[2] angegebenen Permeabilitätsmessungen für Luft folgende Diffusionskoeffizienten der Knudsenschen Molekularströmung berechnet:

$D_{k(C_4H_{10};\,0°C)}$: 1,33, 0,99, 0,60, 0,40 · 10^{-2} [cm²/sec] für Porositäten von $\varepsilon = 0{,}72,\ 0{,}68,\ 0{,}60,\ 0{,}53$.

Wicke und Vollmer[15] haben kürzlich die Strömung von Gasen in porösen Stoffen im Übergangsgebiet der laminaren und molekularen

[15] E. Wicke und W. Vollmer, Chem. Engng. Science 1 (1952) 282.

Strömung untersucht und dabei gefunden, daß mit sinkender Temperatur ein zusätzlicher Strömungsdurchsatz auftritt infolge der Temperaturabhängigkeit der mittleren freien Weglänge. Die vorliegenden Messungen werden durch diesen Effekt nicht beeinflußt, da in allen Fällen das Verhältnis aus mittlerer freier Weglänge und mittlerem Porenradius groß war, im allgemeinen einige hundert, im ungünstigsten (Exp. 25) 23. Die Bedingungen für „reine" molekulare Strömung, d. h. Gültigkeit der $\downarrow MT$-Beziehung sind daher erfüllt.

VI. Ergebnisse und Diskussion.

A. Einfluß der Temperatur.

Im Bereich —14 bis —80° C wurden an Adsorbentien mit verschiedener Porosität bei annähernd gleicher Oberflächenbelegung. $y/y_m \approx 0{,}95$, Adsorptionsgeschwindigkeiten gemessen. Die Versuchsbedingungen und die erhaltenen Diffusionskoeffizienten sind in Tab. 3 zusammengestellt. Aus der letzten Spalte geht hervor, daß mit abnehmender Temperatur und Porosität der Anteil der Oberflächendiffusion zunimmt und beispielsweise bei einer Porosität von $\varepsilon = 0{,}53$ zwischen 75 und 95% des Stofftransportes beträgt. Obwohl D_s exponentiell mit der Temperatur abnimmt, vermindert sich D_k/β noch stärker. Zwar ändert sich D_k nur mit $\downarrow T$, aber der Ausdruck $\partial p/T \cdot \partial y$ [Gl. (10)] nimmt sehr stark ab, weil die Isothermen bei tieferen Temperaturen zunehmend steiler verlaufen.

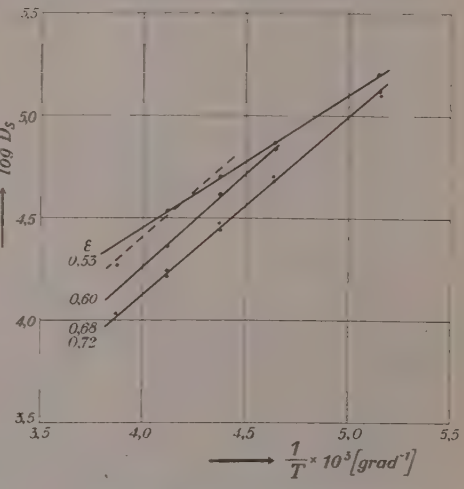


Abb. 8. Zur Ermittlung von Aktivierungsenergien.

Die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Diffusionskoeffizienten sind in Abb. 8 im $\log D_s - 1/T$-Diagramm aufgetragen. Aus der Neigung der erhaltenen Geraden ergibt sich übereinstimmend für

Tabelle 3.

Nr.	Porosität ε	Temp. t °C	Druck p Torr	Oberfl. Konz. y_∞ m. mol / g	$\partial p/\partial y$ g. Torr / m. mol	$D_e \cdot 10^5$ cm²/sec	$D_k \cdot 10^2$ cm²/sec	$\frac{1}{\beta} D_k \cdot 10^5$ cm²/sec	$D_s \cdot 10^5$ cm²/sec	$\frac{100 \cdot D_s}{D_e}$
1		— 14,3	109,8	0,946	147	23,0	1,29	13,7	9,3	40
2		— 30,8	47,5	0,965	62	12,0	1,25	6,00	6,00	52
3	0,72	— 44,5	20,0	0,902	29	6,50	1,22	2,90	3,60	55
4		— 58,0	8,1	0,948	14,5	3,51	1,17	1,48	2,03	58
5		— 79,5	1,3	1,03	2,3	1,05	1,12	0,25	0,80	77
6		— 31,0	46,8	0,986	62	9,10	0,931	3,70	5,40	59
7	0,68	— 44,3	20,1	0,941	29	5,68	0,907	1,79	3,89	71
8		— 58,0	8,0	0,944	14,5	2,80	0,872	0,92	1,88	66
9		— 79,5	1,25	1,29	2,3	0,91	0,835	0,15	0,76	84
10		— 31,1	46,8	0,969	62	5,80	0,565	1,58	4,22	73
11	0,60	— 44,3	20,0	0,944	29	3,28	0,550	0,76	2,52	77
12		— 58,2	8,0	0,959	14,5	1,86	0,528	0,39	1,47	79
13		— 14,4	109,5	0,896	147	7,19	0,389	1,82	5,37	75
14		— 31,2	46,7	0,951	62	3,70	0,376	0,79	2,91	79
15	0,53	— 44,2	20,0	0,893	29	2,42	0,367	0,38	2,04	84
16		— 58,0	8,0	0,953	14,5	1,65	0,352	0,19	1,46	89
17		— 79,4	1,32	1,06	2,3	0,67	0,338	0,03	0,64	96

alle untersuchten Porositäten eine Aktivierungsenergie Q' von 3950 cal/mol. Für das Adsorbens mit der Porosität 0,53 gilt dies jedoch nur bei Temperaturen oberhalb etwa —30° C, während sich aus der für tiefere Temperaturen erhaltenen Geraden 2900 cal/mol ergibt. Bereits von Wicke, Haul sowie von Carman wurde übereinstimmend gefunden, daß die Diffusion in porösen Stoffen ein aktivierter Vorgang ist. Bei der beträchtlichen Größe der Aktivierungsenergien kann demnach von einer „freien" Beweglichkeit adsorbierter Molekeln, wie sie für den Fall physikalischer Adsorption gelegentlich erörtert wird, keine Rede sein.

Da die Adsorptionswärme von n-Butan an Silica bei der untersuchten Oberflächenbelegung 6000 cal/mol beträgt, sind im Mittel 66 bzw. 48% dieser Energie zur Aktivierung notwendig. Dies entspricht auch etwa der früher vom Verfasser für CH_3OH/Silica gefundenen Aktivierungsenergie (57% der Adsorptionswärme) und stimmt auch mit den von Carman und Raal[2] angegebenen Werten etwa für CF_2Cl_2/Silica (52%) und CO_2/carbon black (58%) überein. Dagegen hatte der Verfasser seinerzeit für die Diffusion von n-Heptan und Toluol in Silicagel bzw. Aktivkohle beträchtlich größere Aktivierungsenergien gefunden, etwa 80% der Adsorptionsenergie. Offenbar hängt dies mit der Größe und Gestalt der Molekeln zusammen.

In der Beziehung

$$D_s = D_{s_0} \cdot e^{-Q'/RT} \tag{16}$$

stellt D_{s_0} den Diffusionskoeffizienten bei ungehemmter Oberflächendiffusion dar. Aus den Messungen ergeben sich für die Porositäten $\varepsilon = 0{,}72$, 0,68, 0,60 und 0,53 folgende D_{s_0}-Werte 2,1, 1,5, $1{,}1 \cdot 10^{-1}$ und $1{,}2 \cdot 10^{-2}$ cm²/sec. Auch hier fällt das Adsorbens mit der geringsten untersuchten Porosität (0,53) heraus. Zum größenordnungsmäßigen Vergleich mag der von Barrer und Barrie[3] für die Diffusion von Äthan in porösem Glas gefundene D_{s_0}-Wert angeführt werden. Dieser beträgt $6{,}2 \cdot 10^{-2}$ [cm²/sec] und ist zum numerischen Vergleich noch unter Berücksichtigung der Gewundenheit des Kapillarsystems (tortuosity = 2,56) umzurechnen, so daß sich $0{,}95 \cdot 10^{-2}$ [cm²/sec] ergibt.

Die Tatsache, daß sowohl die Aktivierungsenergie als auch der D_{s_0}-Wert für das feinstporige Adsorbens kleiner ist, als für Formlinge mit größerer Porosität, legt den Gedanken nahe, daß es sich hierbei nicht um „reine" Oberflächendiffusion handelt. Diese würde dann vorliegen, wenn die Molekeln während ihrer Fortbewegung dauernd im

Bereich der Anziehungskräfte der Oberfläche bleiben. Am ehesten wird dies noch für möglichst engporige Adsorbentien bzw. hinreichend tiefe Temperaturen zutreffen. Offenbar erfolgt aber bei höheren Temperaturen besonders in den weiteren Poren gleichzeitig auch Desorption der Molekeln von der Oberfläche, ein Vorgang, der eine größere Aktivierungsenergie erfordert. In einem Adsorbens geringer Porosität finden sich dagegen in viel größerer Anzahl Porenbereiche, die so eng sind, daß die Molekeln dauernd den Anziehungskräften der Porenwandungen unterliegen, und dementsprechend ist die Aktivierungsenergie geringer.

Bei der Berechnung sogenannter Oberflächendiffusionskoeffizienten wird in der vorliegenden Arbeit, ebenso wie bei den Untersuchungen von Carman und Barrer vorausgesetzt, daß molekulare Raumdiffusion und Oberflächendiffusion unabhängig voneinander ablaufen. Gerade diese Frage bedarf jedoch noch einer sorgfältigen Prüfung. Der Ausdruck „Oberflächendiffusion" wird daher hier mit dieser Einschränkung verwendet und es dürfte die allgemeinere Bezeichnung „aktivierte Diffusion" zutreffender sein.

Obwohl das Studium der Strömungsvorgänge in porösen Stoffen von erheblicher praktischer Bedeutung ist, liegt es auf der Hand, daß Untersuchungen an definierten Kristallflächen etwa mit Hilfe der Elektronenemissions-Methode[16] unmittelbarere Aufschlüsse über den Vorgang der „reinen" Oberflächendiffusion ermöglichen können.

B. Einfluß der Porosität.

Die Größenverhältnisse in den untersuchten Adsorbentien mögen durch folgende Abmessungen veranschaulicht werden. Die BET-Oberfläche beträgt $300 \cdot 10^4$ [cm²/g]. Hieraus kann abgeschätzt werden: die mittlere Größe der massiven Adsorbens-Teilchen zu 90 Å, der mittlere Porenradius bei $\varepsilon = 0{,}72$ zu 80 Å, bei $\varepsilon = 0{,}53$ Å. Im Vergleich hierzu ergibt sich aus der Dichte des flüssigen Butans ein Raumbedarf von $155 \cdot 10^{-24}$ cm³ pro Molekel, entsprechend einer „Länge" von 5,4 Å. Aus den Atomabständen und Valenzwinkeln errechnet sich 5,5 Å für die gestreckte Molekel.

Die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Porosität des Adsorbens ist für D_e und D_s in Abb. 9 veranschaulicht. In allen Fällen,

[16] R. Suhrmann, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **56** (1952) 351; besonders auch Feldelektronen-Mikroskop nach E. W. Müller, z. B. M. Drechsler und E. W. Müller, Metall **6** (1952) 341; J. N. Stranski, Chalmers Tekn. Högskolas Handl., Gothenburg, Sweden, Nr. 114 (1951), 15.

besonders bei höheren Temperaturen, nehmen diese mit kleiner werdendem ε ab, wobei die Abhängigkeit von D_e beträchtlich größer ist, als die von D_s (verschiedener Maßstab in Abb. 9!). Nur bei der tiefsten Meßtemperatur, —80° C, ist D_s praktisch unabhängig von ε, wie man

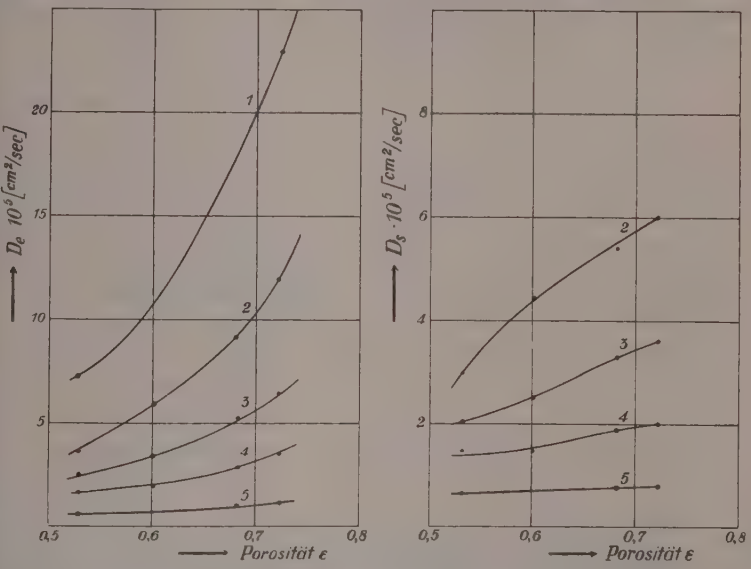


Abb. 9. Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten D_e und D_s von der Porosität des Adsorbens bei verschiedenen Temperaturen.
1. —14,3; 2. —31,0; 3. —44,5; 4. —58,0; 5. —79,5° C.

es beim Vorliegen von Oberflächendiffusion eigentlich erwarten sollte. Nach anfänglichen Messungen von Carman und Malherbe[2] schien dies auch der Fall zu sein. Später[2] zeigte sich jedoch bei Messungen an zwei Adsorbentien mit unterschiedlicher Porosität, daß D_s im Konzentrationsbereich der Monoschicht mit ε abnimmt. Aus den vorliegenden an einer Reihe von Porositäten unter vergleichbaren Bedingungen gewonnenen Ergebnissen ist dieser Befund eindeutig. Dies ist ein weiterer Hinweis dafür, daß der Begriff „Oberflächendiffusion" bei Strömungsvorgängen in porösen Stoffen der bereits diskutierten Einschränkungen bedarf.

C. Einfluß der Oberflächenkonzentration.

An zwei Adsorbentien mit möglichst unterschiedlicher Porosität, $\varepsilon = 0{,}72$ und 0,53, wurden bei —44,5 bzw. —33,1° C Diffusionskoeffi-

zienten bei verschiedenen Oberflächenkonzentrationen gemessen (Tab. 4). Wie aus Abb. 10 ersichtlich ist, nimmt im weitporigen Adsorbens der effektive Diffusionskoeffizient beträchtlich mit der Oberflächenbelegung zu und erreicht bei $y/y_m = 3$ ein Maximum. Dagegen wächst der Oberflächendiffusionskoeffizient im Konzentrationsbereich $y/y_m = 0{,}35$ bis 2 nur von 2 bis $5 \cdot 10^{-5}$ cm²/sec. Oberhalb dieser Belegung macht sich zunehmend Kapillarkondensation im Adsorbens bemerkbar und die Berechnung von D_s aus D_e durch Abzug des Anteils der molekularen Raumdiffusion erscheint nicht mehr gerechtfertigt. Daher wurde der Bereich unterhalb der Monoschicht an dem Adsorbens $\varepsilon = 0{,}53$ etwas genauer untersucht.

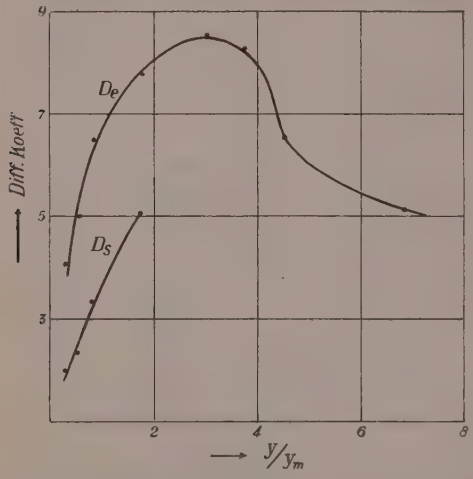


Abb. 10. Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten D_e und D_s von der Oberflächenkonzentration. Porosität: 0,72; Meßtemp.: —44,5° C.

Zur Ermittlung der Konzentrationsabhängigkeit wurden die bereits in Abschnitt II im Prinzip geschilderten Methoden verwendet. Zunächst wurde D_s aus Messungen an anfänglich unbeladenen Adsorbentien bestimmt. Da sich die Belegungsdichte im Verlaufe der Diffusion zum Teil erheblich ändert, ist es nicht ohne weiteres möglich anzugeben, welcher Oberflächenkonzentration der betreffende Diffusionskoeffizient entspricht. Berechnet man nach Gl. (2) die Konzentrationsverteilung im Adsorbens z. B. für eine Belegung $w_l/w_\infty = 0{,}5$, so beträgt an der Stelle $x = L$ die Konzentration $c = 0{,}225\, c_\infty$. Es erscheint daher plausibel, für die jeweilige Oberflächenkonzentration einen Mittelwert von 0,61 y_∞ anzusetzen. Nachdem das Adsorbens während des ersten Teils der Messung mit einer gewissen Menge Butan beladen worden war, wurde der Butandruck etwas erhöht und aus der gemessenen Adsorptionsgeschwindigkeit ein „differentieller" Diffusionskoeffizienz an der Stelle $y_1 + y_2/2$ berechnet. Aus Abb. 11 ist ersichtlich, daß die nach beiden Methoden bestimmten Werte (Punkte und

Tabelle 4.

Exp. Nr.	Porosität ε/t °C Temp.	Druck p Torr	Oberflächen-Bedeckung y/y_m	$\frac{\partial p/\partial y}{\text{g Torr / m. mol}}$	$D_e \cdot 10^5$ cm²/sec	$\frac{1}{\beta} D_k \cdot 10^5$ cm²/sec	$D_s \cdot 10^5$ cm²/sec	$\frac{100 \cdot D_s}{D_e}$
18		5,0	0,340	21,2	4,10	2,11	1,99	49
19		10,4	0,542	27,2	5,00	2,72	2,28	46
20		20,0	0,836	31,4	6,50	3,13	3,37	52
21	0,72/— 44,5	50,0	1,82	27	7,78	2,70	5,08	65
22		75,0	3,06		8,56			
23		81,0	3,78		8,22			
24		84,0	4,58		6,56			
25		88,0	6,85		5,17			
26		5,3	0,224	35	2,94	0,53	2,41	82
27		5,4	0,245	37	2,88	0,56	2,32	81
28		16,0	0,517	53	3,40	0,79	2,61	77
29	0,55/— 33,1	19,8	0,521	53	3,46	0,78	2,68	78
30		19,1	0,571	54	3,60	0,82	2,78	77
31		41,1	0,944	59	4,25	0,89	3,36	79
32		46,8	1,04	59	4,18	0,87	3,31	79
		p_1	p_2	$\bar{y}/y_m$				
33		16,0	27,8	0,629	56	4,37	0,84	3,53	81
34	0,55/— 33,1	19,1	32,8	0,690	57	4,95	0,86	4,09	83
35		29,8	42,5	0,870	59	5,31	0,89	4,42	83
36		41,1	57,0	1,08	59	5,23	0,89	4,34	83

— 33,1° C: $y_m = 1{,}04$ m.mol/g; $D_k = 0{,}41 \cdot 10^{-2}$ cm²/sec
— 44,5° C: $y_m = 1{,}08$ m.mol/g; $D_k = 1{,}22 \cdot 10^{-2}$ cm²/sec

Kreuze) auf einem gemeinsamen Kurvenzug liegen. Außerdem wurde die Konzentrationsabhängigkeit nach dem Verfahren von Prager ermittelt. Die verwendeten Rechengrößen sind in Tab. 5 angegeben und die daraus erhaltenen D_s-Werte als Kreise in Abb. 11 eingetragen.

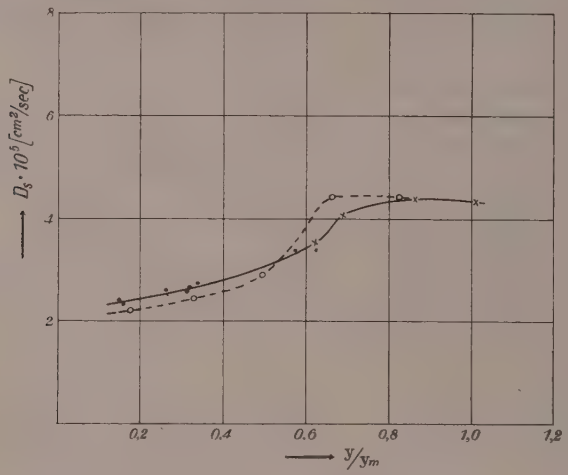


Abb. 11. Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D_s von der Oberflächenkonzentration.
Porosität: 0,55; Meßtemp.: —33,1° C. Meßpunkte: ● unbeladenes, × vorbeladenes Adsorbens, ○ berechnet nach Prager.

Im einzelnen sind zwar Abweichungen vorhanden, die auf dem verwendeten Näherungsverfahren oder auf der Unsicherheit in der Konzentrationsangabe bei den Messungen an zunächst unbeladenen Adsorbentien beruhen können. Der Gesamtverlauf wird jedoch gleichartig wiedergegeben, z. B. resultiert für den Bereich $y/y_m = 0{,}7$ bis 1

Tabelle 5.

Nr.	$c_f \cdot 10^2$ g/cm³	$K_{c_f} \cdot 10^4$ g/cm² sec$^{1/2}$	$c \cdot 10^2$ g/cm³	y/y_m	$D_e \cdot 10^5$ cm²/sec	$D_s \cdot 10^5$ cm²/sec
26	1,29	0,731	1	0,166	2,65	2,20
27	1,42	0,903	2	0,332	3,12	2,45
28	2,97	1,92	3	0,498	3,69	2,91
30	3,30	2,22	4	0,664	5,30	4,45
31	5,41	3,85	5	0,830	5,30	4,42
32	6,02	3,80				

der gleiche, nahezu konstante D_s-Wert. Der Anstieg bei y/y_m etwa 0,6 ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß sich bereits Mehrschichtenadsorption bemerkbar macht, da im vorliegenden Fall der C-Wert in der BET-Beziehung besonders klein ist, nämlich etwa 7.

Für eine nähere Diskussion der Konzentrationsabhängigkeit des Oberflächendiffusionskoeffizienten sind weitere Messungen notwendig, besonders auch im Gebiet sehr kleiner Oberflächenbelegungen.

Bei den Messungen der Adsorptionsisothermen war Mr. J. M. Markus, bei den Diffusionsmessungen zeitweise Dr. F. A. Raal und Mr. C. M. Stander behilflich, denen ich an dieser Stelle für ihre Mitarbeit danken möchte. Es ist mir ferner angenehm, gelegentliche Diskussionen mit Dr. P. C. Carman vom hiesigen Institut anerkennend zu erwähnen.

Diese Veröffentlichung erfolgt mit Genehmigung des South African Council für Scientific and Industrial Research, Pretoria.

National Chemical Research Laboratory, South African Council for Scientific and Industrial Research, Pretoria, South Africa.

Über die Kinetik sehr schnell verlaufender Ionenreaktionen in wässeriger Lösung.*

Von

M. Eigen.

(Mit 8 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 1. 11. 53.)

Aus den Ergebnissen neuerer Ultraschallabsorptionsmessungen von K. Tamm und G. Kurtze[1] lassen sich Aussagen über Geschwindigkeit und Mechanismus sehr schnell verlaufender Ionenreaktionen in wässeriger Lösung ableiten[2]. Danach zeichnen sich Reaktionen, die unter Beteiligung der „lösungsmitteleigenen" H^+- bzw. OH^--Ionen ablaufen, durch extrem hohe Geschwindigkeitskonstanten der Größenordnung 10^{10} bis 10^{11} (Liter/Mol · sec) aus. Der Mechanismus derartiger — experimentell bisher kaum verfolgbarer — Reaktionen, insbesondere der Neutralisationsreaktion bzw. einiger Hydrolysevorgänge, läßt sich auf Grund von Modellvorstellungen im Zusammenhang mit neueren Untersuchungen[3] über den physikalisch-chemischen Zustand des Protons in wässeriger Lösung verstehen. Die Protonen bzw. Hydroxylionen vermögen infolge ihres besonderen Bewegungsmechanismus im Wasser die Hydrathüllen entgegengesetzt geladener Ionen ohne nennenswerte Behinderung zu durchdringen.

In einem einleitenden Abschnitt (Teil I) wird ein Überblick über die für die Diskussion wesentlichen theoretischen Grundlagen der Reaktionskinetik gegeben. Die anschließend für die Systeme NH_3 und H_2SO_4 in wässeriger Lösung

* Im Auszug vorgetragen auf dem "XIIIth International Congress of Pure and Applied Chemistry" in Stockholm am 31. 7. 1953.

[1] Diese Messungen wurden im III. Physikalischen Institut der Universität Göttingen durchgeführt; die Ergebnisse wurden dem Verfasser freundlicherweise — z. T. vor ihrer Veröffentlichung — zur Verfügung gestellt. (Vgl. K. Tamm, G. Kurtze und R. Kaiser, Acustica 1954, im Druck.) Hinsichtlich der Versuchsanordnungen vgl. K. Tamm, Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl. 1952, 81; G. Kurtze, Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl. 1952, 57 sowie G. Kurtze und K. Tamm, Acustica (Zürich) 3 (1953).

[2] Auf eine derartige Möglichkeit wurde bereits früher hingewiesen; vgl. M. Eigen, G. Kurtze und K. Tamm, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 57 (1953) 103, sowie E. Wicke und M. Eigen, daselbst, S. 319.

[3] Veröffentlichung gemeinsam mit E. Wicke und Th. Ackermann, im Druck.

durchgeführten Berechnungen stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den experimentellen Ergebnissen überein. In diese Berechnungen gehen nur bekannte thermodynamische bzw. molekularstatistische Größen ein.

I. Reaktionskinetik und Relaxationserscheinungen in Elektrolytlösungen.

a) Reaktionsmechanismus.

Eine bimolekulare Lösungsreaktion läßt sich formell in folgende zwei Teilvorgänge zerlegen[4]:

1. Begegnung der Partikeln A und B auf Grund ihrer Diffusionsbewegung. (Ein so gebildetes Molekelpaar sei mit AB bezeichnet.)
2. Reaktion des Partikelpaars AB zur eigentlichen Verbindung AB. (Diese Reaktion kann noch über weitere Zwischenstufen verlaufen.)

Den reziproken Wert der Reaktionsgeschwindigkeit der Gesamtreaktion: $A + B \rightleftharpoons AB$ erhält man in bekannter Weise aus der Summe der reziproken Einzelgeschwindigkeiten.

Entsprechendes gilt für die Rückreaktion, die sich aus dem Zerfall der Verbindung AB und einem anschließenden, die unmittelbare Nachbarschaft von A und B aufhebenden Platzwechselvorgang zusammensetzt. Befindet sich das Gesamtsystem im Gleichgewicht, so trifft dies auch jeweils für die einzelnen Untersysteme zu.

In den beiden Grenzfällen, in denen eine der beiden Einzelgeschwindigkeiten groß gegenüber der anderen ist, bestimmt der langsamere Vorgang allein die Geschwindigkeit der gesamten Reaktion. Bei den vorliegenden Untersuchungen wird besonders der Fall interessieren, bei dem der zweite Schritt schnell gegenüber dem ersten Schritt erfolgt, und somit die Reaktionsgeschwindigkeit allein durch den Diffusionsvorgang bestimmt wird. Für die Geschwindigkeiten von Bildungs- und Zerfallsreaktion hat man dann anzusetzen:

$$\begin{aligned} [dc_{AB}/dt]_{Bildg} &= k_1 c_A \cdot c_B ; \\ [dc_{AB}/dt]_{Zerf} &= -k_2 c_{\overline{AB}} = -k_2^* c_{AB} . \end{aligned} \tag{1}$$

Die auf die Konzentration c_{AB} bezogene Geschwindigkeitskonstante

[4] Vgl. J. A. Christiansen, J. Colloid Sci. 6, Nr. 3 (1951), sowie die zusammenfassende Darstellung bei A. Eucken, Lehrb. d. Chem. Physik II, 2. Leipzig 1949. Ähnliche Betrachtungen finden sich bei G. M. Schwab, Z. physikal. Chem. (A) **183** (1939) 250.

k_2^* der Zerfallsreaktion enthält die Gleichgewichtskonstante K_3^4 des sich sehr schnell einstellenden Gleichgewichts $AB \rightleftharpoons AB$:

$$k_2^* = k_2 \cdot K_3^4 \text{ mit } K_3^4 = k_4/k_3 \text{ (s. u.).} \tag{2}$$

Die physikalische Bedeutung des zunächst nur formell eingeführten „Zwischenzustandes" AB wird weiter unten noch näher erläutert.

Für den zweiten Grenzfall, bei dem nicht die Häufigkeit der Begegnung von A und B, sondern der — eventuell mit recht beträchtlicher Aktivierungsenergie verbundene — Übergang $\overline{AB} \rightleftharpoons AB$ die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion bestimmt, lassen sich analoge Beziehungen aufstellen:

$$\begin{aligned} [dc_{AB}/dt]_{Bildg} &= k_3 \cdot c_{AB} = k_3^* c_A \cdot c_B \\ &\text{mit } k_3^* = k_3 \cdot K_2^1 = k_3 \cdot k_1/k_2 \\ [dc_{AB}/dt]_{Zerf} &= -k_4 \cdot c_{AB}. \end{aligned} \tag{3}$$

Der Ausdruck $K_2^1 \cdot c_B$ entspricht der statistischen Wahrscheinlichkeit die Teilchen B in einer Kugelschale bestimmter Ausdehnung (s. u.) an der Oberfläche eines Teilchens A anzutreffen. Für die Gleichgewichtslage ist im Falle von Ionenreaktionen sowohl die elektrostatische bzw. chemische Wechselwirkung der Ionen untereinander als auch besonders deren Wechselwirkung mit den Lösungsmittelmolekeln (Hydratation) von Bedeutung. Beispiele für diese Klasse von Ionenreaktionen lassen sich in großer Zahl angeben. Neben den kürzlich diskutierten[2], relativ schnell verlaufenden Reaktionen in Metallsulfatlösungen (Halbwertszeiten 10^{-4} bis 10^{-6} sec) gehören vor allem die mit den üblichen experimentellen Methoden erfaßbaren langsameren Lösungsreaktionen mit Halbwertszeiten $> 10^{-3}$ sec dieser Gruppe an.

Die weiteren Betrachtungen beschränken sich auf Reaktionen in der Nähe des Gleichgewichtszustandes. Hierbei sollen lineare Abweichungen (Δ) vom Gleichgewichtswert irgendeiner Zustandsvariablen jederzeit groß gegenüber Abweichungen höherer Ordnung (Δ^n) sein[5]. Unter dieser Voraussetzung ergibt sich die Relaxationszeit[6] des Gleichgewichts — das ist die Zeit, innerhalb derer eine

[5] Diese Bedingung entspricht dem Gültigkeitsbereich der „Thermodynamik irreversibler Prozesse" (vgl. S. R. DE GROOT, Thermodynamics of irreversible Processes, 1951).

[6] Vgl. H. S. HARNED and B. B. OWEN, The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions. New York 1943, S. 66.

kleine Störung $\Delta_0 c$ der Gleichgewichtskonzentration bis auf den Wert $\Delta_0 c/e$ abgeklungen ist — aus der Beziehung:

$$d c_{AB}/dt = d\Delta_t c_{AB}/dt = k_{Bildg} \cdot c_A \cdot c_B - k_{Zerf}\, c_{AB} \tag{4}$$

zu

$$\tau = \frac{1}{k_{Zerf} + k_{Bildg}\,[\overline{c_A} + \overline{c_B}]}\,. \tag{5}$$

Es bedeuten $c = c + \Delta c$, c die jeweilige Gleichgewichtskonzentration und Δc geringe Abweichungen von dieser. Beim Übergang von Gl. (4) auf Gl. (5) hat man von den Bedingungen:

$$-\Delta c_{AB} = \Delta c_A = \Delta c_B \qquad \text{(Erhaltung der Masse)}$$

und

$$k_{Bildg}\, c_A \cdot c_B = k_{Zerf}\, c_{AB} \qquad \text{(Gleichgewicht)}$$

Gebrauch zu machen. Damit wird unter der oben genannten Beschränkung auf kleine Störungen:

$$d\Delta_t c_{AB}/dt = -\Delta_t c_{AB}/\tau \tag{5a}$$

bzw. integriert von 0 bis t:

$$\Delta_t c_{AB} = \Delta_0 c_{AB}\, e^{-t/\tau}\,. \tag{5b}$$

Unter der Voraussetzung, daß die Konzentrationsänderung des Zwischenstoffes Δc_{AB} klein gegenüber Δc_{AB} bzw. Δc_A oder Δc_B ist, gilt für die Gesamtreaktion im ersten Grenzfall (Begegnungshäufigkeit geschwindigkeitsbestimmend):

$$k_{Bildg} = k_1;\; k_{Zerf} = k_2{}^* = k_2 \cdot K_3^4 \tag{6a}$$

und im anderen Grenzfall (Übergang $AB \rightleftharpoons AB$ geschwindigkeitsbestimmend)

$$k_{Bildg} = k_3{}^* = k_3 \cdot K_2^1;\; k_{Zerf} = k_4. \tag{6b}$$

Setzt man dagegen $\Delta c_{\overline{AB}} \gg \Delta c_{AB}$ voraus, so liegt im ersten Fall (entsprechend (6a)) lediglich die Einstellung des Gleichgewichts $A + B \rightleftharpoons \overline{AB}$ vor (Assoziation hydratisierter Ionen[7]). Es gilt:

$$k_{Bildg} = k_1;\quad k_{Zerf} = k_2. \tag{7a}$$

Im zweiten Fall (entsprechend (6b)) beschränkt man sich mit der Bedingung $\Delta c_{\overline{AB}} \gg \Delta c_A$ bzw. Δc_B auf eine Beschreibung der Gleich-

[7] Vgl. N. Bjerrum, Kgl. danske Vidensk. Selsk. **7**, Nr. 9 (1926). Der von J. N. Broensted verwendete Begriff des aktiven Übergangszustandes ist nicht mit $\overline{AB}$ identisch (s. J. N. Broensted, Z. physikal. Chem. **102** (1922) 169, **115** (1925) 337).

gewichtseinstellung: $AB \rightleftharpoons AB$. Bildung und Zerfall sind Reaktionen erster Ordnung, so daß die Relaxationszeit konzentrationsunabhängig wird:

$$\tau = \frac{1}{k_3 + k_4}. \tag{7b}$$

b) Geschwindigkeitskonstanten.

Eine Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten auf molekulartheoretischer Grundlage setzt spezielle Modellvorstellungen voraus[8].

Für die Diskussion im II. Teil dieser Arbeit sind die Konstanten k_1 und k_2 bzw. k_2^* (vgl. Ausdruck (6a)) von besonderem Interesse. Bei ihrer Berechnung kann man entweder von einem Platzwechselmodell für Flüssigkeiten ausgehen und sich damit auf einen Elementarschritt der Diffusion beziehen, oder aber ohne spezielle Annahmen über den Diffusionsmechanismus direkt an eine Integration der Diffusionsgleichung im Anschluß an M. v. SMOLUCHOWSKY[9] anknüpfen. Unter Benutzung des letzteren Weges leitete bereits P. DEBYE[10] für die Konstante k_1 im Falle geladener Teilchen folgenden Ausdruck ab:

$$k_1 = \frac{4\pi N_L}{1000} \cdot \frac{D}{\int_a^\infty \exp\left(ze_0\psi/kT\right) \cdot dr/r^2}$$

$$\approx \frac{4\pi N_L z^+ z^- e_0^2}{1000\,\varepsilon\, kT} \cdot \frac{D \cdot \Pi_f}{\exp\left(\frac{z^+ z^- e_0^2}{\varepsilon\, a\, kT}\right) - 1} \tag{8}$$

In Gl. (8) bedeuten: N_L Loschmidtzahl, ε Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, k Boltzmannkonstante, T absolute Temperatur, ze_0 Ionenladung, $D = D_A + D_B$ Diffusionskoeffizient für die Relativbewegung des Ions B zum fixiert gedachten Zentralion A, a Abstand der Ionen A und B im Komplex AB, Π_f stellt einen konzentrationsabhängigen Faktor dar, der für sehr verdünnte Lösungen gegen 1 geht. Im Falle nicht zu konzentrierter Lösungen liefert die Rechnung für Π_f mit guter Näherung den Ausdruck: $f_A \cdot f_B / f_{AB}$, wenn man mit f die thermodynamischen Aktivitätskoeffizienten bezeichnet[11]. Nur für $\Pi_f \to 1$ gilt der Ausdruck auf der rechten Seite von Gl. (8) exakt.

---

[8] Zusammenfassende Darstellungen bei A. EUCKEN[4] und E. A. MOELWYN-HUGHES, "The Kinetic of Reactions in Solution", Oxford 1947.

[9] M. v. SMOLUCHOWSKY, Physik. Z. **17** (1916) 557, 585.

[10] P. DEBYE, Trans. electrochem. Soc. **82** (1942) 265.

[11] Vgl. hierzu auch: L. UMBERGER und V. K. LA MER, J. Amer. chem. Soc. **67** (1945) 1099 sowie A. WELLER, Anm. 30. Diese Autoren diskutieren Gl. (8) im Zusammenhang mit der Fluoreszenzumwandlung organischer Verbindungen.

Der Ausdruck (8) leitet sich unmittelbar her aus dem Ansatz für den Diffusionsstrom der Teilchen B durch eine Kugelfläche um das Zentralion A an der Stelle $r = a$ unter der Einwirkung der elektrostatischen Kräfte:

$$I_B = 4\pi a^2 \cdot \bar{D}\,[\partial n_B/\partial r + (n_B z e_0/kT) \cdot \partial \psi/\partial r]_{r=a} = k_1 \cdot \frac{1000\, n_B}{N_L} \qquad (8a)$$

n bedeutet die Teilchenzahl /cm³, ψ das wirksame elektrostatische Potential, das sich aus den Anteilen des Zentralions und der Ionenwolke zusammensetzt. Der erste Anteil ist gegeben durch $z e_0/\varepsilon r$, der zweite Anteil wird hingegen für $r \to a$ unabhängig von r. Aus diesem Anteil folgt im weiteren Rechnungsgang unter Benutzung gewisser, für nicht zu hohe Konzentrationen zulässiger Näherungen der oben erwähnte Aktivitätsfaktor. Den Klammerausdruck in Gl. (8a):

$$[\partial n_B/\partial r + (n_B z e_0/kT) \cdot \partial \psi/\partial r]_{r=a} = \exp(-z e_0 \psi_a/kT) \left[\frac{\partial n_B \cdot \exp(z e_0 \psi/kT)}{\partial r}\right]_{r=a} \qquad (8b)$$

erhält man aus der Kontinuitätsgleichung im stationären Fall:

$$\partial n_B/\partial t = \operatorname{div}(I_B/F) = \frac{1}{r^2}\,\partial/\partial r\,[r^2 \cdot I_B/F] = 0. \qquad (8c)$$

Mit den Randbedingungen $n_B \to n_B^0$ (Konzentration im Mittel der Lösung) für $r \to \infty$ und $n_B \to 0$ für $r \to a$ lautet die Lösung dieser Differentialgleichung:

$$n_B \exp(z e_0 \psi/kT) = n_B^0 \left[1 - \int_r^\infty \exp(z e_0 \psi/kT)\, dr/r^2 \Big/ \int_a^\infty \exp(z e_0 \psi/kT)\, dr/r^2\right] \qquad (8d)$$

und liefert für den Ausdruck (8b):

$$n_B^0 \Big/ a^2 \int_a^\infty \exp(z e_0 \psi/kT)\, dr/r^2 \approx \Pi_f \cdot n_B^0 \frac{z^+ z^- e_0^2}{\varepsilon\, kT\, a^2} \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{z^+ z^- e_0^2}{\varepsilon\, a\, kT}\right) - 1} \cdot \qquad (8e)$$

Durch Einsetzen in Gl. (8a) gelangt man zu dem oben angegebenen Ausdruck für k_1.

Die genannten Randbedingungen entsprechen der Vorstellung einer von der Rückreaktion unabhängig erfolgenden Hinreaktion. Die Ausgangskonzentration dieser Reaktion ist die mittlere Gleichgewichtskonzentration; an der Oberfläche der reagierenden Teilchen A ist die Konzentration der freien Teilchen B gleich Null. Der stationäre Zustand muß durch die Rückreaktion aufrecht erhalten werden. Die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion (k_2) läßt sich ebenfalls aus den Gl. (8a) und (8c) bestimmen, wenn man die oben angegebenen Randbedingungen ersetzt durch:

$$n_{B'} \to 0 \text{ für } r \to \infty \text{ und } n_{B'} = \text{const} = 1/\Delta v_k \text{ für } r \to a\,. \qquad (8f)$$

Letztere Bedingung besagt lediglich, daß die Konzentration der (zum Unterschied von den freien Ionen mit B' bezeichneten) Teilchen im Komplex $\overline{AB}$ konstant ist, nämlich ein Teilchen in der zur Verfügung stehenden Kugelschale von Volumen Δv_k an der Oberfläche des Zentralions A.

Die Konstante der Zerfallsreaktion k_2 (Diffusionsschritt) erhält man — ähnlich wie die Konstante k_1 — zu:

$$k_2 = \frac{4\pi \bar{D} \exp(ze_o\psi/kT)}{\Delta v_k \int_a^\infty \exp(ze_o\psi/kT)\, dr/r^2} \approx \frac{4\pi z^+ z^- e_o^2}{\varepsilon kT \Delta v_k} \cdot \frac{D}{1 - \exp(-z^+ z^- e_o^2/\varepsilon a kT)} \cdot \quad (9)$$

Die oben eingeführte Gleichgewichtskonstante K_2^1 läßt sich damit — unter Beschränkung auf nicht zu hohe Assoziationsgrade — unmittelbar aus den Gl. (8) und (9) bilden:

$$K_2^1 \equiv k_1/k_2 = \frac{N_L}{1000} \Delta v_k \cdot \exp(-z^- z^- e_o^2/\varepsilon a kT) \cdot \Pi_f. \quad (10)$$

Sie ist — wie erforderlich — unabhängig von den Diffusionskoeffizienten der Teilchen A und B. Ihr Wert läßt sich auch aus thermodynamisch-statistischen Betrachtungen ableiten. Der Ausdruck (10) ist nützlich zur Abschätzung der Auftrittswahrscheinlichkeit von AB-Komplexen. Sofern diese Zwischenkomplexe jedoch nicht zu einem stabilen Aggregat AB weiterreagieren, kommt einem derartigen Assoziationsgleichgewicht keine besondere physikalische Bedeutung zu; denn es besteht kein Grund, die rein elektrostatische Wechselwirkung zweier im Abstand a befindlicher (hydratisierter) Ionen getrennt von den übrigen elektrostatischen Wechselwirkungseffekten zu behandeln. Diese werden für alle Abstände $r \geqq a$ durch den Begriff der Ionenwolke[12] erfaßt, deren zeitliche Gleichgewichtseinstellung in verdünnten Lösungen durch die von DEBYE und FALKENHAGEN[13] direkt aus der Kontinuitätsgleichung hergeleitete Relaxationszeit:

$$\Theta = \left[\frac{4\pi N_L \cdot z^+ z^- e_o^2 (\bar{c}_B D_A + c_A D_B)}{1000\, \varepsilon kT}\right]^{-1} \quad (11)$$

beschrieben wird[14].

Der als Teilzustand der Ionenwolke anzusehende Komplex AB ist durch den Mindestabstand a der beiden hydratisierten Ionen A und B gekennzeichnet, über dessen Bedeutung im Zusammenhang mit thermodynamischen Eigenschaften der Elektrolytlösungen bereits

[12] Vgl. P. DEBYE und E. HÜCKEL, Physik. Z. 24 (1923) 185.

[13] P. DEBYE und H. FALKENHAGEN, Physik. Z. 29 (1928) 401.

[14] Die Schreibweise wurde gewählt, um die Analogie zur Relaxationszeit nach Gl. (5) — für den Fall, daß diese allein durch die Assoziationsreaktion bestimmt wird (k nach Gl. (8)) — deutlich werden zu lassen.

kürzlich ausführlicher berichtet wurde[15]. Bei Unterschreitung dieses Abstandes können neben der damit verbundenen Auflösung der Hydrathüllen spezielle chemische Einflüsse wirksam werden, die sich durch charakteristische Anteile in den Zustandsgrößen (Entropie, Enthalpie) zu erkennen geben. Darüber hinaus lassen sich auch die elektrostatischen Kraftwirkungen bei sehr geringen Ionenabständen nicht mehr mit der für eine Wechselwirkung über größere Abstände näherungsweise noch zutreffenden Dielektrizitätskonstanten des reinen Wassers beschreiben. Alle Zustände, bei denen der genannte Mindestabstand zweier entgegengesetzt geladener Ionen (entsprechend dem Komplex $\overline{AB}$) unterschritten wird, sind daher als „undissoziiert" zu bezeichnen (hier AB) und getrennt von den Ionenwolkeneffekten zu behandeln[15]. Sie gelangen besonders charakteristisch in der Ultraschallabsorption der betreffenden Elektrolytlösungen zum Ausdruck[2], da der Übergang $AB \rightleftharpoons AB$ infolge des Abbaus der Ionenhydrathüllen durchweg mit einer relativ starken Volumenänderung verbunden ist. Ein derartiger Volumensprung ist eine wesentliche Voraussetzung für die mit dem Schallwechseldruck periodisch erfolgende Änderung des Dissoziationsgrades und somit für das Auftreten eines entsprechenden Relaxationseffektes (s. u.).

Auf eine Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten k_3 und k_4 (s. Gl. (3)) kann im vorliegenden Zusammenhang verzichtet werden[16]. Die hier behandelten Reaktionen von Protonen und Hydroxylionen in wässeriger Lösung verlaufen so schnell, daß ihre Geschwindigkeit im wesentlichen durch die Begegnungshäufigkeit der freien Ionen bestimmt wird (Fall (6a)). Die Konstanten k_3 und k_4 treten daher nicht explizit in den Berechnungen auf; in die Konstante k_2^* geht lediglich der Quotient beider Größen, die Gleichgewichtskonstante K_3^4 ein. Im einzelnen sollen diese Verhältnisse — insbesondere im Zusammenhang mit den anomalen Eigenschaften lösungsmitteleigener Ionen — weiter unten (Teil II) erläutert werden[17].

---

[15] E. Wicke und M. Eigen, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57** (1953) 319.

[16] Ansätze zur Berechnung derartiger Konstanten finden sich u. a. bei A. Eucken, sowie bei J. A. Christiansen, loc. cit.

[17] Hier sei noch bemerkt, daß die Häufigkeitsfaktoren in k_3 oftmals von der Größenordnung molekularer Schwingungsfrequenzen sind. In solchen Fällen kann die Aktivierungsenergie mehrere kcal/Mol betragen, ohne daß die zugehörige Teilreaktion geschwindigkeitsbestimmend wird (s. u. Beispiel HSO_4^-).

c) Relaxation chemischer Gleichgewichtseinstellungen.

Experimentelle Aussagen über Geschwindigkeit und Mechanismus sehr schnell verlaufender Ionenreaktionen mit Halbwertszeiten $< 10^{-4}$ sec erhält man — wie kürzlich gezeigt wurde[2] — aus Schallabsorptionsmessungen an wässerigen Lösungen unvollständig dissoziierter Elektrolyte[1], [18]. Eine weitere, ähnliche Möglichkeit zur experimentellen Erfassung dieser Reaktionen besteht in einer direkten (z. B. oszillographischen) Beobachtung der Gleichgewichtsverschiebung bei impulsartiger Änderung einer — die Gleichgewichtslage bestimmenden — Zustandsgröße[19]. Das gemeinsame Prinzip beider Verfahren: die Messung der Relaxationszeit chemischer Gleichgewichtseinstellungen (vgl. S. 179) soll im folgenden etwas ausführlicher besprochen werden.

Die mathematische Behandlung ist besonders übersichtlich im Falle sinusförmiger — periodischer oder impulsartiger — Anregung. In komplexer Schreibweise hat man dann für die angeregte Variable x (z. B. Temperatur, Druck oder elektrische Feldstärke) anzusetzen:

$$x = x_0 + A_x e^{i\omega t} = x_0 + \delta x \tag{12}$$

ω = Kreisfrequenz.

Zu jedem Augenblickswert von x gehört ein Gleichgewichtswert $\bar{\alpha}(x)$ des Dissoziationsgrades

$$\bar{\alpha}(x) = \alpha_0 + A_1 e^{i\omega t} = \alpha_0 + \delta\bar{\alpha}, \tag{13}$$

der sich auch bei hinreichend langsamer Variation von x einstellt. Einer sehr schnellen zeitlichen Änderung von x kann jedoch die die Gleichgewichtseinstellung besorgende chemische Reaktion (Dissoziation oder Rekombination) nicht vollständig folgen; der wahre Dissoziationsgrad α wird mit verkleinerter Amplitude und verzögerter Phase hinter dem zu x gehörigen Gleichgewichtswert zurückbleiben:

$$\alpha = \alpha_0 + A_2 e^{i\omega t} = \alpha_0 + \delta\alpha \tag{14}$$

[18] Ausführlichere Literaturangaben über Schallabsorption in Flüssigkeiten bei H. O. KNESER, Ergebn. exakt. Naturwiss. 22 (1949) 121; L. BERGMANN, „Der Ultraschall". Stuttgart 1949; ferner Kolloid-Z. 1953, Diskussionsband: „Das Relaxationsverhalten der Materie", sowie Zitat 1 u. 2.

[19] Über zwei entsprechende Versuchsanordnungen und die zur Zeit laufenden Untersuchungen wird an anderer Stelle ausführlicher berichtet. Es handelt sich um ein elektrisches Impulsverfahren, bei dem der Dissoziationsspannungseffekt (2. Wien-Effekt) ausgenutzt wird, sowie um ein „Temperatursprungverfahren", bei dem die Gleichgewichtseinstellung nach Gl. (4) bzw. (5b) oszillographisch verfolgt wird.

Die Differenz $\delta\bar{\alpha} - \delta\alpha$ sucht sich auszugleichen (s. Gl. (5a)):

$$d/dt(\delta\alpha) = (\delta\bar{\alpha} - \delta\alpha)/\tau . \tag{15}$$

Man erhält einen komplexen Anteil:

$$\delta\alpha = \frac{\delta\bar{\alpha}}{1 + i\omega\tau} \tag{16}$$

bzw.:

$$\partial\alpha/\partial x = \frac{(\partial\alpha/\partial x)_{\omega=0}}{1 + i\omega\tau} . \tag{17}$$

Betrachtet man nur den Realteil dieses Ausdruckes, so gelangt man zur Beschreibung einer Dispersion des Dissoziationsgrades im Gebiet der Kreisfrequenz $\omega = 1/\tau$, z. B. — bei Anwendung starker elektrischer Felder ($x = E$) — in Form einer Abnahme des Amplitudenwertes der Leitfähigkeit auf den für kleine Feldstärken (entsprechend ω_0) gültigen Wert[20]. In der vorliegenden Arbeit interessiert jedoch vor allem der imaginäre Anteil von Gl. (17), der — wenn man als Variable x den Schallwechseldruck einsetzt — zur Schallabsorption führt.

Verläuft die betrachtete chemische Reaktion mit einer Volumenänderung (das bedeutet: Differenz der partiellen Volumina $\Delta^* V = {}^*V_A + {}^*V_B - {}^*V_{AB} \neq 0$), so ist die Gleichgewichtskonstante druckabhängig. Die Kompressibilität der Lösung enthält dann einen Anteil $\Delta_\alpha\beta$, der auf die Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichtes mit dem Druck zurückzuführen ist:

$$\Delta_\alpha\bar{\beta} = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial\alpha}\right)\left(\frac{\partial\alpha}{\partial p}\right)_{\omega=0} \tag{18}$$

v = spezifisches Volumen der Lösung.

Bei nicht vollständiger Gleichgewichtseinstellung in der Druckzelle erhält man mit Gl. (17) den komplexen Ausdruck:

$$\Delta_\alpha\beta = \frac{\Delta_\alpha\bar{\beta}}{1 + i\omega\tau} . \tag{19}$$

Dieser geht anteilmäßig in die komplexe Schallgeschwindigkeit:

$$U = (\partial\varrho/\partial p)_s^{-1/2} = (\varrho\beta_s)^{-1/2} \tag{20}$$

ein, aus deren Real- und Imaginärteil sich in bekannter Weise (vgl. auch Anm. 2) Phasengeschwindigkeit und Absorption berechnen

[20] Nähere Angaben über einen entsprechenden Dispersionseffekt der Ionenwolke finden sich bei H. Falkenhagen: „Elektrolyte", Leipzig 1932, sowie bei H. S. Harned und B. B. Owen[6]. Zur Theorie des Dissoziationsspannungseffektes vgl. L. Onsager, J. chem. Physics 2 (1934) 599.

lassen (ϱ = Dichte der Lösung). Die Differentiation in Gl. (20) hat bei konstanter Entropie (S) zu erfolgen. Der Unterschied zwischen adiabatischer und isothermer Kompressibilität ist jedoch bei den hier untersuchten Systemen so gering, daß β_s ohne weiteres durch β_T ersetzt werden kann[21].

Sieht man zunächst von weiteren Relaxationseffekten ab, so erhält man für den durch die unvollständige Einstellung des Dissoziationsgleichgewichtes hervorgerufenen Absorptionsanteil[22]:

$$\mu_\alpha \approx 2\pi \frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \frac{\Delta_\alpha \bar{\beta}_s}{\beta_s^0} \qquad (21)$$

mit β_s^0 = adiabatischer ($\approx$ isothermer) Kompressibilität der gesamten Lösung und:

$$\Delta_\alpha \beta_s \approx \Delta_\alpha \beta_T = n_0/N_L \cdot G \cdot \frac{(\Delta^* V_c)^2}{RT} \qquad (22)$$

Dieser Ausdruck wurde bereits früher[2] ausführlicher diskutiert. $\Delta^* V_c$ bedeutet die Differenz der partiellen Volumina bei der Konzentration c_0 des Elektrolyten. In Tab. 1 sind die aus Präzisionsdichtemessungen[23] ermittelten Werte für einige unten näher besprochene Systeme zusammengestellt. Diese beziehen sich auf die Konzentration $c = 0$. Die Aufteilung der Meßwerte in Ionenanteile erfolgte im Anschluß an A. EUCKEN[24] (hinsichtlich der im folgenden Zusammenhang unwesentlichen Konzentrationsabhängigkeit vgl. Anm. 15).

Tabelle 1. Ionenanteile partieller Volumina bei unendlicher Verdünnung (25° C).

Na^+	Cl^-	H^+	OH^-	NH_4^+	SO_4^{--}	HSO_4^-	NH_3	H_2O
— 4	+ 21	— 2	— 2	+ 15	(+17)	+ 37	+ 23	+ 18 cm³/Mol

Die Größe G ist definiert durch die Beziehung

$$G = (\partial\alpha/\partial \ln [K_c/\Pi_f]);$$

---

[21] Ein Einfluß der Temperaturwelle ist damit zu vernachlässigen. Vgl. hierzu Anm. 2. Im Gegensatz hierzu sind die bekannten Schallabsorptionserscheinungen in Gasen allein auf diesen Einfluß zurückzuführen.

[22] Der Absorptionskoeffizient μ ist definiert durch die exponentielle Abnahme der Energie einer gedämpften ebenen Schallwelle mit der Entfernung: $E = E_0 e^{-\mu x/\lambda}$; ($\lambda$ = Wellenlänge).

[23] Siehe LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physik.-Chem. Tabellen, Bd. EG III.

[24] A. EUCKEN, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 52 (1948) 255; 53 (1949) 102.

sie hängt also von der Art des Gleichgewichtes ab und lautet für das System $A + B \rightleftharpoons AB$:

$$G = \frac{\alpha(1-\alpha)}{1+(1-\alpha)} \tag{23}$$

wenn $c_{AB} = (1 - \alpha)c_0$ und $c_{-1} = c_B = \alpha c_0$ (z-z-wertiger Elektrolyt) bzw.

$$G = \frac{\alpha(1-\alpha)(1+\alpha)}{2-(1-\alpha)^2} \tag{24}$$

wenn $c_A = (1 + \alpha)c_0$; $c_B = \alpha c_0$; $c_{AB} = (1 - \alpha)c_0$ (Beispiel: Gleichgewicht $H^+ + SO_4^{--} \rightleftharpoons HSO_4^-$ in verdünnter Schwefelsäure).

Im Falle des Gleichgewichts $AB \rightleftharpoons AB$ gilt:

$$G = \frac{K_3^4}{(1+K_3^4)^2}. \tag{25}$$

Für die Diskussion ist es zweckmäßig, die Ergebnisse durch die auf die einzelne Elektrolytmolekel bezogene Größe $Q \cdot \lambda$ (= Absorptionsquerschnitt × Wellenlänge) darzustellen:

$$Q \cdot \lambda = \mu_\alpha / n_0 = 2\pi \frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \cdot \frac{\Delta_\alpha \beta}{\bar{N}_L \cdot \beta_0}. \tag{26}$$

Diese Größe durchläuft bei der Frequenz $\nu = 1/2\pi\tau$ ein Maximum. τ ist die oben definierte Relaxationszeit der Gleichgewichtseinstellung.

Eine sichere Entscheidung darüber, ob ein gemessener Absorptionseffekt auf die hier behandelte chemische Relaxation oder auf eine andere Ursache zurückzuführen ist, läßt sich erst aus Messungen über einen größeren Konzentrationsbereich des Elektrolyten sowie aus Untersuchungen spezieller chemischer Einflüsse (Fremdelektrolyte, p_H-Wert usw.) herleiten. Prinzipiell hat man in Elektrolytlösungen mit einer Reihe weiterer Relaxationserscheinungen zu rechnen, die sich jedoch in wesentlichen Punkten von dem oben besprochenen Effekt unterscheiden:

1. Der Wechselwirkung der Lösungsmittelmolekeln untereinander ist ein „Strukturrelaxationseffekt" zuzuordnen. Dieser ist im Wasser auf Grund der Assoziationsgleichgewichte[24] besonders ausgeprägt. Der entsprechende Absorptionsanteil ist aus Messungen an reinem H_2O hinreichend bekannt. Das Maximum der Absorption liegt oberhalb des bisher experimentell zugänglichen Frequenzbereiches.

2. Die Wechselwirkung der gelösten Ionen mit den Lösungsmittelmolekeln (Hydratation) gibt bei sehr hohen Frequenzen ebenfalls Anlaß zu einer Absorption. Diese ist — in nicht zu konzentrierten

Lösungen — streng proportional zur Elektrolytkonzentration c_0 (Q = const) und aufspaltbar in unabhängige Ionenanteile. Da infolge der Ausbildung von Hydrathüllen ein Teil der Wasserassoziate abgebaut wird, ist mit einer Erniedrigung des ersten Anteiles zu rechnen. Eine diesem Effekt zuzuordnende Relaxationsfrequenz liegt — wie im ersten Falle — oberhalb der höchsten bisher experimentell erreichbaren Werte.

Die Geschwindigkeit der Dissoziation bzw. Anlagerung von Wasserstoffbrücken sowie des Austausches von H_2O-Molekeln zwischen Hydrathüllen und Lösungswasser läßt sich größenordnungsmäßig aus der Wärmeleitfähigkeit des Wassers und wässeriger Elektrolytlösungen (Anteil des Assoziationswärmetransportes) abschätzen[25]. Es handelt sich in beiden Fällen um die Einorientierung der H_2O-Dipole in eine bestimmte Richtung. Der Häufigkeitsfaktor dieser „Reaktion" liegt in der Größenordnung der Rotationsfrequenzen der H_2O-Molekeln im flüssigen Zustand, die Aktivierungswärme entspricht ungefähr der H-Brückenenergie assoziierter Wassermolekeln.

3. Ein Relaxationseffekt der Ionenwolke wurde bereits auf S. 182 erwähnt. Die dort angegebene Relaxationszeit (11) ist proportional zu $1/c_0$. Der Absorptionsanteil[26] verhält sich bei kleinen Konzentrationen proportional zu $c_0^{3/2}$ ($Q \sim c_0^{1/2}$). Fremdelektrolyte einer Wertigkeitsklasse unterscheidem sich in ihrem Einfluß nicht charakteristisch.

Der oben ausführlicher diskutierte chemische Relaxationseffekt weist dagegen die bereits genannten Merkmale auf: Relaxationszeit und Absorptionsquerschnitt sind in der beschriebenen Weise konzentrationsabhängig. Der maximale Effekt ist bei Dissoziationsgraden von etwa 50% zu erwarten. Fremdelektrolyte, insbesondere Säuren und Basen wirken in sehr charakteristischer Weise ein. Die Relaxationsfrequenzen werden durch die Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion bestimmt. Ihre obere Grenze ist durch die Geschwindigkeitskonstante nach Gl. (8) festgelegt.

Sämtliche Effekte verhalten sich bei kleinen Schallintensitäten additiv (Wechselwirkungsglieder höherer Ordnung sind vernachlässigbar, vgl. S. 178). Die Experimente[1] lassen in den hier behandelten Fällen eine relativ sichere Entscheidung zwischen den genannten Möglichkeiten zu.

---

[25] M. EIGEN, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **56** (1952) 176, 836.

[26] Hinsichtlich einer theoretischen Behandlung vgl. L. HALL, J. acoust. Soc. America **24** (1952).

II. Geschwindigkeit und Mechanismus spezieller Ionenreaktionen in wässeriger Lösung.

Im folgenden soll eine spezielle Gruppe von Ionenreaktionen ausführlicher besprochen werden. Es handelt sich um Reaktionen in wässeriger Lösung, die unter Beteiligung der „lösungsmitteleigenen" H^+- bzw. OH^--Ionen ablaufen und mit Geschwindigkeitskonstanten der Größenordnung 10^{10} bis 10^{11} Liter/Mol · sec eine Sonderstellung unter den Lösungsreaktionen einnehmen.

a) Reaktionen unter Beteiligung von Protonen.

Als Beispiel derartiger sehr schnell verlaufender Reaktionen wurde bereits kürzlich[2] die Einstellung des Gleichgewichtes

$$H^+ + SO_4^{--} \rightleftharpoons HSO_4^-$$

im Zusammenhang mit Ultraschallabsorptionsmessungen diskutiert. Der an wässerigen H_2SO_4-Lösungen verschiedener Konzentration beobachtete starke Anstieg der Schallabsorption bei hohen Frequenzen (s. Abb. 1) läßt sich quantitativ auf einen Relaxationseffekt dieser Gleichgewichtseinstellung zurückführen[27]. Obgleich das Absorptionsmaximum ($Q \cdot \lambda$ nach Gl. 26) oberhalb der höchsten zur Zeit experimentell erreichbaren Frequenzen liegt, lassen sich aus dem Absolutwert und der sehr charakteristischen Konzentrationsabhängigkeit des Absorptionsquerschnittes die Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion relativ genau ermitteln. Die durch Gl. (22) bzw. (24) definierte Größe G ($= 0{,}27$ für $c_0 = 10^{-2}$ Mol/Liter) und die Differenz der partiellen

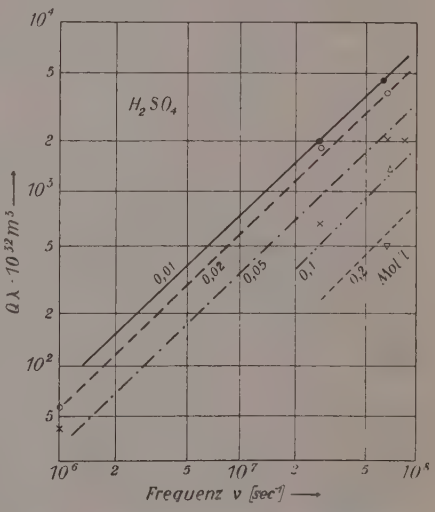


Abb. 1. Schallabsorption in wässerigen H_2SO_4-Lösungen (experimentelle Werte).

[27] Die größenordnungsmäßigen Unterschiede im Absolutwert der Absorption gegenüber anderen 1-2-wertigen Elektrolyten zeigen, daß es sich nicht um einen Relaxationseffekt der Ionenwolke oder der Hydrathüllen handelt (vgl. die Ausführungen Anm. 2).

Volumina Δ^*V ($\approx$ 23 cm^2/mol) sind aus anderweitigen Bestimmungen hinreichend bekannt, so daß die Relaxationszeit bzw. die Geschwindigkeitskonstanten k_{Bildg} und k_{Zerf} (Gl. (5)) als einzige Unbekannte in Gl. (26) verbleiben[28]. Die Zerfallskonstante erhält man aus dem Grenzanstieg mit $\tau = 1/k_{Zerf}$, dem sich die Relaxationskurven bei kleinen Konzentrationen asymptotisch annähern zu $1{,}5 \cdot 10^9$ (sec^{-1}). Die Geschwindigkeitskonstante der Rekombination ergibt sich aus der Konzentrationsabhängigkeit der $Q\lambda$-Kurven bei höheren Konzentrationen zu etwa 10^{11} Liter/Mol · sec (Vgl. τ nach Gl. (5)). Für die Gleichgewichtskonstante $K_c = \frac{k_{Zerf}}{k_{Bildg}}$ folgt damit ein Betrag von etwa $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter in guter Übereinstimmung mit dem z. B. aus Leitfähigkeits- und EMK-Messungen bekannten Literaturwert[29].

Eine Anwendung der in Teil I durchgeführten Überlegungen zeigt, daß die Konstante der Rekombination mit k_1 nach Gl. (8), die der Dissoziationsreaktion mit k_2 (Gl. (1) bzw. (9)) zu identifizieren ist. Bei der Assoziation bestimmt die Diffusion des Protons an die „kritische" Oberfläche des SO_4^{--}-Ions ($r_A = 5$ Å) als langsamster Vorgang die Reaktionsgeschwindigkeit, während der Übergang zur Verbindung HSO_4^- (Gleichgewichtseinstellung $A\bar{B} \rightleftharpoons AB$) hinreichend schnell erfolgt (Fall 6a).

Dieser zunächst nur für Reaktionen von Protonen[30] bzw. Hydroxylionen (s. u.) erhaltene Befund läßt sich in folgender Weise deuten: Die Wassermolekeln in der Umgebung bzw. Hydrathülle eines negativen Gegenions sind so ausgerichtet, daß sie von Protonen bevorzugt „angesprungen" werden.

Da die drei Protonen bzw. H-Atome eines H_3O^+-Ions als gleichwertig anzusehen sind, kann die Hydrathülle des Gegenions ohne

[28] Der Maximalwert von Q dürfte in 10^{-2} bis 10^{-1} molarer Lösung erst bei Frequenzen $> 5 \cdot 18^8$ Hz erreicht werden, wie eine Extrapolation der Kurven unter Berücksichtigung der angegebenen Werte für Δ^*V und G ergibt.

[29] C. W. DAVIES, H. W. JONES und C. B. MONK, Trans. Faraday Soc. 48 (1952) 921.

[30] Unter besonderen Voraussetzungen erhält man auch aus Messungen der Fluoreszenzlöschung (vgl. A. WELLER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 56 (1952) 662) sowie aus polarographischen Untersuchungen (vgl. W. HANS und K. H. HENKE, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 57 (1953) 595) Aussagen über Geschwindigkeitskonstanten von Reaktionen organischer Ionen mit Protonen, die weitgehend mit den hier gefundenen Ergebnissen übereinstimmen.

nennenswerte Behinderung in der in Abb. 2 dargestellten Weise „durchwandert" werden[31]. Diese Vorstellungen entsprechen auch den Ergebnissen neuerer Untersuchungen über den Hydratationszustand des Protons in wässeriger Lösung[3]; das Proton besitzt innerhalb eines Hydratationsbereiches, dessen Durchmesser von der Größenordnung des oben angegebenen Reaktionsabstandes ist, eine außerordentlich hohe Beweglichkeit. Bei Reaktionen nichtlösungsmitteleigener Ionen müßte dagegen eine beträchtliche Aktivierungsenergie zur Verdrängung der Hydratwassermolekeln beider Reaktionspartner aufgewendet werden (vgl. die unter Anm. 2 zitierten Untersuchungen). Die im I. Teil formell eingeführte Unterteilung des gesamten Reaktionsmechanismus in zwei Teilvorgänge erweist sich gerade im Falle des HSO_4^--Gleichgewichtes in folgender Hinsicht als besonders zweckmäßig: Die Dissoziationswärme des Gleichgewichtes beträgt nach Messungen von Davies, Jones und Monk (loc. cit.) $-$ 5,2 kcal/mol[32]. Würden Hin- und Rückreaktion jeweils nur in einer Stufe erfolgen, so müßte bei der Assoziation eine Aktivierungswärme von mindestens 5,2 kcal/mol aufzuwenden sein. Der gefundene Wert der Geschwindigkeitskonstanten von 10^{11} Liter/Mol · sec kann auf Grund der getroffenen Zuordnung jedoch lediglich den für einen Platzwechsel der Protonen erforderlichen Aktivierungsenergiebetrag von 2 bis 3 kcal/mol enthalten. Verläuft dagegen die Reaktion nach dem oben angegebenen Schema (6a), so kann der restliche Betrag als Reaktionsenthalpie (mit positivem Vorzeichen) in der Konstanten K_4^3 des sich sehr schnell einstellenden Gleichgewichtes $AB \rightleftharpoons AB$ und damit in der Geschwindigkeitskonstanten der Rückreaktion k_2^* auftreten.

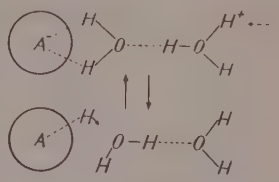


Abb. 2.

---

[31] Vgl. auch A. Gierer und K. Wirtz, Ann. Physik (6) **6** (1949) 258 sowie K. Suhrmann und J. Wiedersich, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57** (1953) 93 (Untersuchungen über den Wanderungsmechanismus der Protonen im Wasser).

[32] Negatives Vorzeichen bedeutet, daß der Betrag bei der Dissoziation frei wird. In diesem Falle überwiegt der Hydratationsanteil in der Reaktionsenthalpie. Der Vorgang der Dehydratation kann bei den dargestellten Reaktionen von Protonen und Hydroxylionen sehr schnell erfolgen. Es handelt sich lediglich um eine Desorientierung einzelner H_2O-Molekeln bzw. um ein Aufbrechen von H-Brücken (vgl. S. 188).

b) Reaktionen unter Beteiligung von Hydroxylionen.

Ähnlich den Protonen besitzen auch die OH^--Ionen in wässeriger Lösung eine erhöhte Beweglichkeit, die man allgemein auf den in Abb. 3 schematisch dargestellten Wanderungsmechanismus zurück-

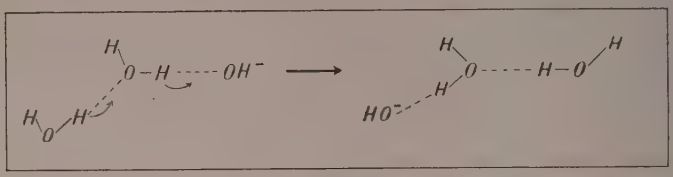


Abb. 3.

führt. Die voranstehenden reaktionskinetischen Überlegungen sollten daher auch für die Hydroxylionen zutreffen. Zur Untersuchung dieser Frage erschienen Schallabsorptionsmessungen an wässerigen Ammoniaklösungen als besonders geeignet. Die Ergebnisse der von K. TAMM und G. KURTZE (loc. cit.) durchgeführten Messungen sind in Abb. 4 dargestellt. Für eine 0,5 molare Lösung erscheint bei der Frequenz $2 \cdot 10^7$ Hz ein ausgeprägtes Absorptionsmaximum, dessen Lage sich mit steigender Konzentration unter gleichzeitiger Abnahme des Absolutwertes zu höheren Frequenzen verschiebt.

Im Anschluß an die auf S. 187/188 durchgeführten Überlegungen ist unmittelbar einzusehen, daß auch hier die Absorption nur durch einen „chemischen" Relaxationseffekt, und zwar durch die zu erwartende Relaxation der Gleichgewichtseinstellung:

$$NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_{3\,(+)}^{\cdot} H_2O$$

zu deuten ist[33].

Zur Berechnung des Absorptionsquerschnittes (Gl. (24)) bedarf es wiederum einer genaueren Kenntnis der Größen $\Delta^* V_c$ und Q (bzw. K_c).

Die Differenz der partiellen Volumina $\Delta^* V_0$ bestimmt sich aus den in Tab. 1 angegebenen Volumenanteilen zu -28 (± 2) cm³/mol

[33] Ein Relaxationseffekt der Ionenwolke müßte eine Zunahme des Absorptionsquerschnittes mit steigender Konzentration ergeben. Im Falle der Hydratationsgleichgewichte sollte die Relaxationszeit konzentrationsunabhängig sein. Darüber hinaus wäre in beiden Fällen der Absolutwert von Q wegen der geringen Ionenkonzentrationen wesentlich kleiner.

Diesen Wert erhält man auch direkt aus einer Messung der Volumenänderung bei der Neutralisation (Saslawsky[34]).

$$NH_3 + H^+ + Cl^- \longleftrightarrow NH_4^+ + Cl^- \quad -6\ \text{cm}^3/\text{mol Vol. Änder.}$$
$$Na^+ + OH^- + H^+ + Cl^- \longleftrightarrow H_2O + Na^+ + Cl^- \quad +22\ \text{cm}^3/\text{mol Vol. Änder.}$$
$$NH_3 + H_2O \longleftrightarrow NH_4^+ + OH^- \quad -28\ \text{cm}^3/\text{mol Vol. Änder.}$$

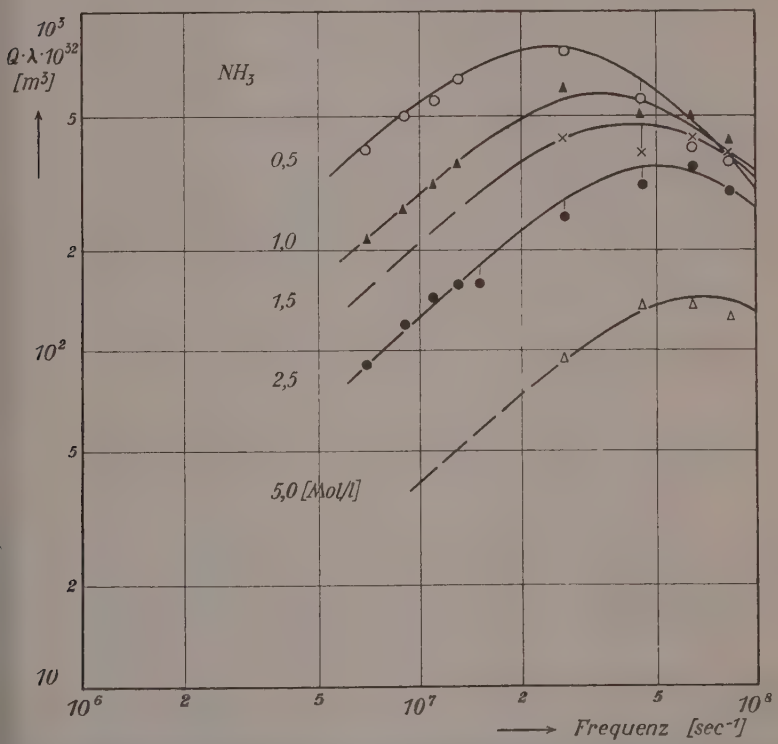


Abb. 4. Schallabsorption wässeriger Ammoniaklösungen (experimentelle Werte).

Die Werte sind auf unendliche Verdünnung extrapoliert. Der konzentrationsabhängige (elektrostatische) Anteil der partiellen Volumina ist im Falle der NH_3-Lösungen wegen der geringen Ionenkonzentrationen zu vernachlässigen.

Die Gleichgewichtskonstante K_c ist ebenfalls relativ genau bekannt. Sie beträgt bei 25° C: $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter [35]. Die Berechnung

[34] I. I. Saslawsky und E. G. Standel, Z. anorg. Chem. 186 (1930) 1721.
[35] Vgl. Landolt-Börnstein, EG III, S. 2816 nach Messungen von W. A. Roth.

des Dissoziationsgrades α gemäß: $K_c = \frac{\alpha^2 f_i^2 c_0}{1-\alpha}$ bzw. der Größe $G = \frac{\alpha(1-\alpha)}{1+(1-\alpha)}$ ($\approx \alpha/2$ für $\alpha \ll 1$) liefert die in Tab. 2 wiedergegebenen Werte:

Tabelle 2.

c_0 (Mol/Liter)	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
$\alpha \cdot 10^3$	5,8	4,0	3,4	3,0	2,6
$G \cdot 10^3$	2,9	2,0	1,7	1,5	1,3

Die Relaxationszeit ist jeweils aus der dem Absorptionsmaximum zugehörigen Frequenz $\nu_{max} = 1/2\pi\tau$) zu entnehmen. Für den Absorptionsquerschnitt erhält man mit den angegebenen Werten für K_c, G und $\Delta^* V_c$ Beträge, die innerhalb der Fehlergrenzen mit den Meß-

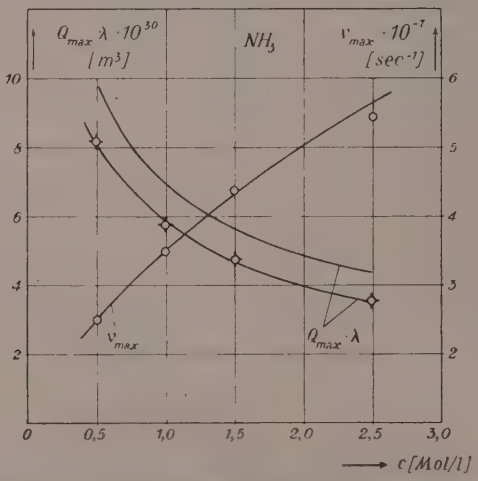


Abb. 5. Maximaler Absorptionsquerschnitt und Relaxationsfrequenzen in wässerigen NH_3-Lösungen (experimentelle und theoretische Werte).

werten übereinstimmen. Dies ist für die Maximalwerte von $Q\lambda$ in Abb. 5 dargestellt[36]. Bei einem Vergleich der berechneten und gemessenen Werte ist zu beachten, daß die experimentellen Werte für Q aus der Differenz von Lösungsabsorption und Absorption des reinen Wassers gebildet werden. Auf Grund der Anwesenheit der NH_3-Mole-

[36] Die Frequenzabhängigkeit der $(Q \cdot \lambda)$-Werte entspricht dem Verlauf nach Gl. (24).

keln kann jedoch ein Abbau größerer H_2O-Assoziate stattfinden. Der Anteil der Strukturabsorption des Lösungswassers (vgl. S. 187) würde dadurch möglicherweise etwas verringert. Ein solcher Einfluß wurde bereits an anderen Lösungen beobachtet (vgl. Anm. 1 u. 25); er kann im vorliegenden Falle jedoch höchstens eine Differenz von 10 bis 20% in den Absolutwerten von Q ausmachen, die noch innerhalb der Fehlergrenzen der Meßwerte liegt. Die experimentellen Werte deuten zwar einen derartigen Effekt an (vgl. Abb. 4), jedoch würde man bereits unter Annahme eines um 2 cm³/mol geringeren Volumenanteils Δ^*V (vgl. Fehlerbreite) wieder volle Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erhalten. Die Zuordnung des Absorptionseffektes zu der genannten Gleichgewichtseinstellung ist durch diese geringe Unsicherheit nicht in Frage gestellt, da die verschiedenen Effekte (Ionenwolke, Hydratation) sich um Größenordnungen in den Absolutwerten von Q unterscheiden.

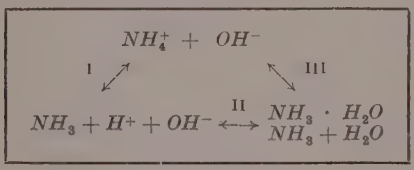


Abb. 6.

Zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten aus den Relaxationsfrequenzen $\nu_{max} = 1/2\pi\tau$ bedarf es zunächst einer Kenntnis des Reaktionsweges. Grundsätzlich gibt es hier für die Gleichgewichtseinstellung zwei Möglichkeiten (vgl. Abb. 6).

Der Weg I—II verläuft über einen Zerfall des Ammoniumions in NH_3 und H^+, die entstehenden H^+-Ionen werden anschließend durch die im Wasser vorhandenen OH^--Ionen neutralisiert. Bei der Rückreaktion entstehen die Protonen im wesentlichen durch Dissoziation der freien Wassermolekeln. Ein solcher Hydrolysemechanismus ist anzunehmen, wenn eine Verbindung NH_4OH bzw. ein Komplex $NH_3 \cdot H_2O$ nicht existiert. Im anderen Falle (Weg III) erfolgt direkt eine Reaktion zwischen NH_4^+ und OH^-. Bei der Rückreaktion dissoziiert die H_2O-Molekel unmittelbar aus einem Komplex $NH_3 \cdot H_2O$ heraus. Beide Hydrolysevorgänge verlaufen sehr schnell. Die Reaktion III tritt nur dann in Konkurrenz zur Reaktion I—II, wenn der Zerfall der genannten, mit dem NH_3 verbundenen Wassermolekeln wesentlich

schneller erfolgt als ihre normale Dissoziation im reinen Wasser. In diesem Falle kommt dem Massenwirkungsgesetz in der Form

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3 \cdot H_2O]} = K_c$$

eine unmittelbare physikalische Bedeutung im Sinne eines Dissoziationsgleichgewichtes zu.

Aus den Messungen ergibt sich eine Verschiebung der Relaxationsfrequenzen proportional zur Quadratwurzel aus der NH_3-Konzentration. Diese Verschiebung entspricht einer Beziehung $\nu_{\max} = \text{const}\ \alpha \cdot c_0$, bzw. nach Gl. (5):

$$\tau \approx \frac{1}{k_{Bildg}([NH_4^+] + [OH^-])}\ ^{37}.$$

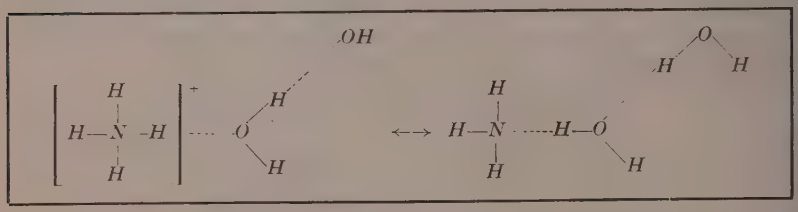


Abb. 7.

Für die Geschwindigkeitskonstante folgt ein Wert von:

$$k_{Bildg} = 3 \cdot 10^{10}\ \text{Liter/Mol} \cdot \text{sec}.$$

Berechnet man diese Konstante mit Hilfe der Debyeschen Formel (8) unter Verwendung eines a-Wertes von 5 Å sowie der aus den Ionenbeweglichkeiten folgenden Einzeldiffusionskoeffizienten von NH_4^+ und OH^-, so erhält man für die Relaxationszeit die in Abb. 5 eingezeichnete Kurve, die mit den experimentellen Werten zusammenfällt.

Aus dieser Übereinstimmung ist zu schließen, daß die Reaktion zwischen NH_4^+ und OH^- direkt erfolgt (Weg III in dem oben angegebenen Schema). Im anderen Falle ergäbe sich eine abweichende Konzentrationsabhängigkeit von τ bzw. für die einzelnen Teilreaktionen — infolge der geringen H^+-Konzentration — ein um Größenordnungen zu kleiner Absorptionsquerschnitt. Weiterhin wird die oben

[37] Die Konstante k_{Zerf} ist sehr klein gegenüber k_{Bildg} (s. u.) und daher im Nenner von Gl. (5) bei den hier betrachteten Konzentrationen zu vernachlässigen.

ausgesprochene Vermutung bestätigt, nach der die Reaktionsgeschwindigkeit im wesentlichen durch den Diffusionsvorgang bestimmt wird (Gl. (6a)) und die Hydroxylionen analog den Protonen nach dem in Abb. 7 dargestellten Schema reagieren. Diesem Vorgang muß als Rückreaktion die Dissoziation einer H_2O-Molekel aus dem Assoziat $NH_3 \cdot H_2O$ entsprechen. Aus der Gleichgewichtskonstanten K_r und der oben angegebenen Konstante k_{Bildg} läßt sich die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion berechnen zu:

$$k_{Zerf} = 4 \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}.$$

c) Neutralisationsreaktion.

Bei Hydrolysevorgängen, bei denen die Nachlieferung von Protonen bzw. Hydroxylionen die Geschwindigkeit des gesamten Reaktionsablaufes (auch bei komplizierteren Folgereaktionen) bestimmt, lassen sich allgemein die beiden oben genannten Fälle unterscheiden:

a) Normale Dissoziation der H_2O-Molekeln wie im reinen Wasser

b) Dissoziation auf Grund einer besonderen Wechselwirkung mit den gelösten Teilchen.

Die untere Grenze für die gesamte Reaktionsgeschwindigkeit wird durch den Fall a) gegeben, der im folgenden noch etwas ausführlicher besprochen werden soll.

Aus der Schallabsorption des reinen Wassers ließen sich bisher keine Aussagen über die Relaxation der H_2O-Dissoziation herleiten. Die Konzentration der H^+- bzw. OH^--Ionen ist zu gering, um einen nennenswerten Absorptionseffekt hervorzurufen.

Die Unterlagen zur Berechnung des Absorptionsanteils nach Gl. (26) stehen zur Verfügung. Die Differenz der partiellen Volumina $\Delta {}^*V = {}^*V_A + {}^*V_B - {}^*V_{AB}$ ist relativ groß; sie beträgt $-22\,\text{cm}^3/\text{mol}$[38]. Für den Faktor $G \approx \alpha/2$ erhält man hingegen nur einen Wert von etwa 10^{-9}. Der Maximalwert von μ_α ($\omega\tau = 1$) ergibt sich damit zu $7 \cdot 10^{-8}$. Der gerade noch mit den bisherigen experimentellen Hilfsmitteln sicher zu erfassende Absorptionsanteil einer n/1000 $MgSO_4$-Lösung (vgl. Anm. 1) beträgt zum Vergleich $\mu_\alpha \approx 6 \cdot 10^{-6}$.

Auch die Relaxationsfrequenz fällt infolge der geringen Ionenkonzentration in einen Bereich ($\nu_{\max} < 3 \cdot 10^3$ Hz), der einer genauen Schallabsorptionsmessung kaum zugänglich ist.

---

[38] Diesen Wert erhält man unmittelbar durch Messung der Volumenänderung bei der Neutralisation einer starken Säure mit einer starken Base. Der Wert ist auf unendliche Verdünnung extrapoliert.

Eine Verschiebung der Absorptionsfrequenzen zu höheren Werten läßt sich durch Veränderung des p_H-Wertes, d. h. durch Erhöhung der H^+- bzw. der OH^--Konzentration erreichen. Jedoch nimmt in gleichem Maße der Absolutwert der Absorption ab. Der Faktor G (Gl. (23)) lautet in diesem Falle:

$$G = \frac{N_L}{n_0} \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H^+] + [OH^-] + K_c/\Pi_i} \approx \frac{N_L}{n_0} \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H^+] + [OH^-]}$$

Er ist symmetrisch in den Konzentrationen von H^+ und OH^- und erreicht seinen Maximalwert für $(H^+) = (OH^-)$ $(p_H = 7)$.

Eine Erhöhung von r_{max} und Q läßt sich nur durch gleichzeitige Vergrößerung sowohl der H^+- als auch der OH^--Konzentrationen erreichen. In geringem — jedoch nicht ausreichendem — Maße gelingt dies durch Zugabe von Fremdelektrolyten. Die Gleichgewichtskonzentrationen der Ionen erhöhen sich, wenn die Aktivitätskoeffizienten merklich kleiner als 1 werden. Eine weitere Beeinflussung des Dissoziationsgrades durch Temperatursteigerung erreicht ebenfalls nicht das gewünschte Ausmaß. Darüber hinaus wird die Durchführung der Messungen bei höheren Temperaturen schwieriger.

In erweitertem Sinne ist jedoch die Voraussetzung hinreichend hoher Konzentrationen beider Reaktionspartner (H^+ und OH^-) bei dem oben besprochenen System $NH_3 \cdot H_2O$ erfüllt. Das Proton ist in diesem Falle an ein NH_3-Molekül gebunden (NH_4^+ statt H_3O^+) und in seiner Beweglichkeit sehr eingeschränkt; die eigentliche Reaktion dürfte dabei jedoch weniger beeinflußt werden. Da die Untersuchungen an Säurelösungen ergaben, daß die Protonen ungehindert die Hydrathüllen entgegengesetzt geladener Ionen durchdringen und ebenfalls innerhalb ihrer eigenen Hydrathüllen eine nahezu uneingeschränkte Beweglichkeit besitzen[3], treffen die oben erhaltenen Ergebnisse mit großer Wahrscheinlichkeit auch für die Neutralisationsreaktion zu. Unter Berücksichtigung der Beweglichkeiten der H^+- und OH^--Ionen und eines Begegnungsradius von etwa 5 Å erhält man für die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion den in der Größenordnung sicher zutreffenden Wert:

$$k_{Bildg} = 1{,}5 \cdot 10^{11} \text{ Liter/Mol} \cdot \text{sec}.$$

Nach den Vorstellungen über den Bewegungsmechanismus der H^+- und OH^--Ionen im Wasser[31] hat man im Augenblick der Reaktion einen Komplex ähnlich der in Abb. 8 dargestellten Form anzunehmen.

Der Wert für den Begegnungsradius von 5 Å läßt sich aus den bereits zitierten Untersuchungen[3] über die Hydratation des Protons in wässeriger Lösung ungefähr abschätzen. Eine Annäherung beider Ionen bis auf diesen Abstand (etwa 2 *H*-Brücken) führt zur spontanen Vereinigung. Auch der Zerfall der H_2O-Molekeln erfolgt am leichtesten, wenn ein derartiger Komplex von mindestens drei assoziierten Wassermolekeln vorliegt. Die Wahrscheinlichkeit für das Zustandekommen eines solchen Komplexes ist im Häufigkeitsfaktor der

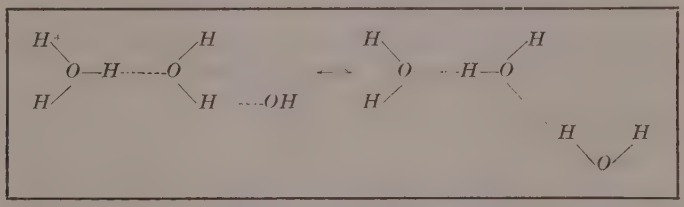


Abb. 8.

Geschwindigkeitskonstanten (bzw. in K_3^4 vgl. Gl. (1)) enthalten. Den Wert der Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten erhält man mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten K_c zu:

$$k_{Zerf} = 2 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{sec}^{-1}.$$

Die geringe Zahl der im Wasser vorhandenen H^+- bzw. OH^--Ionen kann danach bereits in etwa 10^{-4} sec gebildet werden.

Das Ergebnis der voranstehenden Abschätzung zeigt, daß die Dissoziationsgeschwindigkeit der H_2O-Molekeln in den verschiedenen Medien sehr unterschiedlich ist. Im reinen Wasser erfolgt der Zerfall wesentlich langsamer als in Lösungen, in denen stärkere „Protonenakzeptoren" als die H_2O-Molekeln (wie z. B. NH_3-Molekeln oder OH^--Ionen) zugegen sind. Die Gleichgewichtsverschiebung ist daher — in der kinetischen Betrachtungsweise — nahezu allein durch eine Erhöhung der Dissoziationsgeschwindigkeit bedingt. Im Falle der OH^--Ionen erfolgt sogar die Dissoziation benachbarter H_2O-Molekeln so schnell, daß sie Anlaß zu der in Abb. 3 dargestellten „Extrabeweglichkeit" der Hydroxylionen gibt. ($k > 10^{12}\,\mathrm{sec}^{-1}$.) Es ist zu hoffen, daß die oben beschriebenen Meßverfahren auch bei einer Reihe komplizierterer chemischer Reaktionen, an denen die H_2O-Molekeln nur indirekt teilnehmen (vgl. die Untersuchungen Anm. 2), noch manchen wertvollen Aufschluß zu liefern vermögen.

Herrn Professor Dr. K. F. BONHOEFFER und Herrn Professor Dr. E. WICKE möchte ich für viele wertvolle Hinweise herzlichst danken. Die Ergebnisse der Schallabsorptionsmessungen wurden mir freundlicherweise von den Herren Dr. K. TAMM und Dr. G. KURTZE für eine physikalisch-chemische Auswertung zur Verfügung gestellt. Hierfür sowie für zahlreiche anregende Diskussionen gilt ihnen mein besonderer Dank. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft schulde ich für die Gewährung eines Stipendiums aufrichtigen Dank.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität und dem Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie[39], Göttingen.

[39] Gegenwärtige Anschrift.

Über die Kinetik der Cannizzaro-Reaktion von Formaldehyd in wässeriger Lösung.

Von

E. Abel.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 27. 10. 53.)

Eine kürzlich erschienene Arbeit (V. Pajunen) über die Cannizzaro-Reaktion von Formaldehyd erweckt das Bild einer trimolaren Reaktion, bimolar in bezug auf *HCHO*, monomolar in bezug auf OH^-. Es wird gezeigt, daß dieses Ergebnis ein scheinbares ist. Unter Berücksichtigung der Dissoziationsverhältnisse von Formaldehyd ergibt sich eine Kinetik, völlig übereinstimmend mit der aus dem Mechanismus der Cannizzaro-Reaktionen (M. J. S. Dewar) ableitbaren: Parallelverlauf zweier Reaktionslinien, deren Ordnung in bezug auf OH^--Ion einerseits mono-, andererseits bimolar ist, deren Gesamtordnung demnach einerseits tri-, andererseits tetramolar ist; die letztere Reaktionslinie wird mit steigender OH^--Konzentration alsbald die vorherrschende. Ältere Versuche (H. v. Euler), entsprechend diskutiert, führen zumindest qualitativ zu gleichem Ergebnis.

In dem anregungsreichen Buche „The Electronic Theory of Organic Chemistry" von M. J. S. Dewar[1] wird der Cannizzaro-Reaktion (C.R.), in Anlehnung an vorausgegangene ausführliche Diskussionen[2], ein Mechanismus[3] zugrunde gelegt, dem in seiner allgemeinen Fassung,

---

[1] Oxford; The Clarendon Press, 1949; S. 130.

[2] Eine sehr ausführliche Literaturzusammenstellung gibt V. Pajunen, Ann. Acad. Sci. Fennicae, Ser. A II, Chemica **37** (1950) 7.

[3] Details dieses Mechanismus sowie die vieldiskutierten anderweitigen Annahmen sind eingehend in der in Anm. 2 zitierten Arbeit besprochen; siehe ferner M. J. S. Dewar, l. c. Die grundlegenden Gedanken finden sich insbesondere in den wichtigen Arbeiten von H. Meerwein und R. Schmidt, Liebigs Ann. Chem. **444** (1925) 221; K. Wirtz und K. F. Bonhoeffer, Z. physik. Chem. B, **32** (1936) 108; H. Fredenhagen und K. F. Bonhoeffer, Z. physik. Chem. A. **181** (1938) 379; A. Meretoja und E. Tommila, Acta chem. scand. **2** (1948) 358; E. Tommila, Ann. Acad. Sci. Fennicae, Ser. A **59** (1942) No. 8, 3. Siehe auch H. Wieland und A. Wingler, Liebigs Ann. Chem. **431** (1923) 301.

zugeordnet der C.R. von Formaldehyd

$$2\,HCHO + OH^- \rightarrow CH_3OH + HCOO^-,$$[4]

die Gestaltung zukommt:

$$HCH\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}^{5} + OH^- \rightleftharpoons HCH\begin{matrix}O^-\\OH\end{matrix} + H_2O;\ K_F^{6}$$

$$HCH\begin{matrix}O^-\\OH\end{matrix} + OH^- \rightleftharpoons HCH\begin{matrix}O^-\\O^-\end{matrix} + H_2O;\ K_1^{7}$$

$$HCH(OH)_2 + 2\,OH^- \rightleftharpoons HCH\begin{matrix}O^-\\O^-\end{matrix} + 2H_2O;\ K_2$$

$\bar{\varkappa}_3$;[6] $HCH\begin{matrix}O^-\\OH\end{matrix} + HCHO \rightarrow CH_3OH + HCOO^-$

$\bar{\varkappa}_4$; $HCH\begin{matrix}O^-\\O^-\end{matrix} + HCHO \rightarrow CH_3O^- + HCOO^-$

$$CH_3O^- + H^+ \rightleftharpoons CH_3OH.$$

Diese allgemeine Fassung führt für die Kinetik der C.R. von Formaldehyd zur Beziehung:

$$-\frac{d(OH^-)}{dt} = \frac{1}{2}\left(-\frac{d(F)}{dt}\right)$$

$$= \bar{\varkappa}_3 K_F [F]^2 [OH^-] + \bar{\varkappa}_4 K_2 [F]^2 [OH^-]^2$$

$$= [F]^2 [OH^-]\{\varkappa_3 + \varkappa_4 [OH^-]\}$$

$$= (F)^2 (OH^-)\,\alpha^2\beta\{\varkappa_3 + \varkappa_4\beta\,(OH^-)\};$$

$$\alpha = \frac{[F]}{(F)}\ ;\ \beta = \frac{[OH^-]}{(OH^-)},$$

[4] Unter Ausschluß aller Begleitvorgänge wird im folgenden lediglich die Kinetik dieser Bruttoreaktion, soweit sie sich in rein wässeriger Lösung abspielt, behandelt.

[5] Im Hinblick auf die nachfolgenden Ausführungen empfiehlt sich an dieser Stelle die Anschreibung in hydratisierter Form; die Formulierung $H_2C=O + OH^- \rightarrow H_2C\begin{matrix}O^-\\OH\end{matrix}$ bringt andererseits die Rolle von Hydroxylion als Elektronspender, jene von Formaldehyd als Elektronempfänger zum Ausdruck. — Der Kürze halber sei im folgenden Formaldehyd mit F bezeichnet, seine Konzentration mit $[F]$ bzw. (F), je nachdem es sich um tatsächliche bzw. analytische Konzentrationen handelt. — Die gleiche Art der Klammerung wird auch sonst eingehalten.

[6] Die K's bedeuten Gleichgewichtskonstanten, die $\varkappa$'s Geschwindigkeitskoeffizienten; $K_2 = K_1 K_F$; $\varkappa_3 = \bar{\varkappa}_3 K_F$; $\varkappa_4 = \varkappa_4 K_2$; die Indizes von $\varkappa$ weisen auf die bezügliche Reaktionsordnung hin.

also zum Vorliegen zweier Parallelvorgänge, von denen der eine dritter, der andere vierter Ordnung ist[8].

Daß die C.R. von Formaldehyd, wie in weitem Umfange die von Aldehyden überhaupt, in bezug auf die Komponente Formaldehyd zweiter Ordnung ist, kann wohl von vornherein vorausgesetzt werden und wird von der Literatur[9] bestätigt[10]. Die Hauptfrage geht somit dahin, ob Formaldehyd in bezug auf OH^--Ion nach erster oder (auch) nach zweiter Ordnung reagiert; diese Frage hat meines Erachtens erneutes Interesse gewonnen, da aus einer jüngst erschienenen, mit großer Umsicht und Sorgfalt ausgeführten Arbeit — V. Pajunen, „Kinetik der Cannizzaro-Reaktion mit Formaldehyd“ [2,9] — die Gesamtordnung drei, also die Ordnung eins in bezug auf OH^- Ion geradezu eindeutig hervorzugehen scheint. Es soll im folgenden gezeigt werden, daß diese Schlußweise auf einer Täuschung beruht.

Im Sinne des vom genannten Autor eingenommenen Standpunktes käme behufs Entwicklung der Kinetik bloß das der Konstante K_F zugeordnete Gleichgewicht in Betracht. Berücksichtigt man indessen die Dissoziationsverhältnisse von Formaldehyd, so ist das Reaktionenbild ein wesentlich anderes.

Formaldehyd ist eine schwache Säure, deren Dissoziationskonstante K_D bei 50° C, der Temperatur, bei der die erforderlichen Daten

[7] Unter der wohl sicherlich zutreffenden Voraussetzung, daß das Ausmaß der zweiten Dissoziation von Formaldehyd gegenüber dem der ersten weitgehend zurücktritt, bleibt die Konzentrationenlage des Gleichgewichtes K_F vom Bestande des Gleichgewichtes K_1 praktisch unberührt.

[8] In wohl reinster Gestalt liegt vierte Ordnung in der C.R. von Furfurol vor (K. H. Geib, Z. physik. Chem. A. **169** (1934) 41; siehe auch E. A. Shilov und G. I. Kudryavtsov, Dokladi Akad. Nauk. S.S.S.R. **60** (1948) 681; C. A. **43** (1949) 4547).

[9] Zur Literatur der C.R. von Formaldehyd seien genannt (siehe Anm. 2 und 3): O. Loew, Ber. dtsch. chem. Ges. **21** (1888) 270; H. und A. v. Euler, Ber. dtsch. chem. Ges. **38** (1905) 2551; **39** (1906) 36; H. v. Euler und T. Lövgren, Z. anorg. allg. Chem. **147** (1925) 123; G. Birstein und N. Lobanov, Z. anorg. Chem. **160** (1927) 377; H. v. Euler und K. Myrbäck, Ergebn. Physiol. **26** (1928) 531; H. S. Fry, J. J. Uber und J. W. Price, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **50** (1931) 1060; K. Ashida und T. Bebeko, J. Agric. chem. Soc. Japan, Bull. **20** (1944) 621; C. A. **44** (1950) 7780; V. Pajunen, Suomen Kemistilehti **21 B** (1948) 21 (vorläufige Mitteilung; siehe Anm. 2); E. Pfeil, Chem. Ber. **84** (1951) 229; **85** (1952) 293.

[10] Über ein anderweitiges Resultat siehe K. Nikitin und I. I. Paul, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) **7** (1937) 1292; C. A. **31** (1937) 6191; I. I. Paul, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) **11** (1941) 1121; C. A. **37** (1943) 3733.

unmittelbar vorliegen, und bei der die maßgeblichen Versuche ausgeführt worden sind, den Wert $3{,}3 \cdot 10^{-13} = 10^{-12{,}48}$ [11] hat. Da

$$\alpha = \frac{[F]}{[F] + [HCH \cdot OH \cdot O^-]} = \frac{1}{1 + K_F [OH^-]}$$

mit

$$K_F = \frac{K_D}{K_W} \text{ [12]} = \frac{10^{-12{,}48}}{10^{-13{,}26}} = 10^{0{,}78}, \text{ [13]}$$

so ergibt sich bei gepufferter bzw. konstant gehaltener (H. v. Euler) H^+-Konzentration (P_H; $[OH^-] = 10^{-13{,}26 + P_H}$) α zu

$$\alpha = \frac{1}{1 + 10^{0{,}78} \cdot 10^{-13{,}26 + P_H}} = \frac{1}{1 + 10^{-12{,}48 + P_H}} .$$

Was β betrifft, so erhält man wegen

$$(OH^-) = [OH^-] + (F)\,(1 - \alpha)$$

für β

$$\beta = 1 - \frac{(F)\,(1 - \alpha)}{(OH^-)} = 1 - \frac{a - 2x}{b - x}\,(1 - \alpha)\,,$$

sofern a und b die Anfangskonzentrationen (Mol/L) an Formaldehyd und Alkali sind und x die dem Zeitpunkt t zugeordnete Konzentration an gebildetem Methylalkohol bzw. gebildeter Ameisensäure bedeutet. Ist, wie dies bei den Versuchen von Pajunen der Fall ist, $a = 2b$, so wird

$$\beta = 1 - 2\,(1 - \alpha) = 2\alpha - 1\,.$$

Diese Beziehungen sind von dem genannten Forscher — trotz aller aufgewandten Sorgfalt und kritischen Stellungnahme — nicht beachtet worden. Unter — stillschweigender — Voraussetzung $\alpha = \beta = 1$ lieferte bei Variation der Anfangskonzentrationen ein seltsames Spiel des Zufalls Halbwertzeiten ($t_{1/2}$), die an Hand der Differentialgleichung

$$-\frac{d\,(OH^-)}{dt} = k_3 (F)^2\,(OH^-)$$

$$\frac{dx}{dt} = 4\,k_3 (b - x)^3$$

Werte für k_3

$$k_3 = \frac{3}{8\,t_{1/2}\,b^2}$$

---

[11] H. v. Euler, l. c.; R. Sauterey, $K_D = 1{,}2 \cdot 10^{-13}$ (15° C) (Ann. Chim. **7** (1952), 5.). Siehe ferner M. Levy, J. biol. Chem. **99** (1933) 767; **105** (1934) 157; M. Wadano, Ber. dtsch. chem. Ges. **67B** (1934) 191; M. S. Dunn und J. G. Weiner, J. biol. Chem. **117** (1937) 117.

[12] Die Dissoziationskonstante von H_2O bei 50° C ist $K_W = 5{,}48 \cdot 10^{-14}$.

[13] Der Betrag der ionalen Konzentration spielt bei der in Rede stehenden Reaktion kaum eine Rolle (V. Pajunen, l. c.; E. Pfeil, l. c.).

solcher Konstanz (Tab. 1, Kol. 3) ergaben, daß das Vorliegen einer Reaktion dritter Gesamtordnung, also erster Ordnung in bezug auf OH^-, tatsächlich erwiesen schien. Beachtet man indessen den notwendigen Ersatz von $(F)^2(OH^-)$ durch $[F]^2[OH^-]$, also Ersatz von k_3 durch

$$(k_3) = \frac{3}{8\, t_{1/2}\, b^2\, \alpha^2\, \beta}\,,$$

so schwindet die Konstanz der „trimolaren Konstante k_3" (Kol. 8 und 9), so daß für die C.R. von Formaldehyd die Kinetik dritter Ordnung nicht zu Recht bestehen kann. Hierbei wurden die Koeffizienten α und β (Kol. 4 bis 7) einerseits unter Zugrundelegung der Anfangskonzentrationen, also unter Annahme praktischer Unabhängigkeit vom Reaktionsablauf, berechnet (α', β'; $(k_3)'$), andererseits unter Mittelung des hälftigen Verbrauchs der Partner (α'', β''; $(k_3)''$).

Die Abnahme der — unter dieser erforderlichen Ergänzung — berechneten $(k_3)'$- bzw. $(k_3)''$-Werte (Kol. 8 und 9) mit sinkenden Konzentrationen weist deutlich auf eine Ordnung höheren, also offenbar vierten Grades hin, also auf zweite Ordnung in bezug auf OH^-, wobei die eingangs beschriebene allgemeine Fassung des Mechanismus bzw. der Kinetik den gleichzeitigen Verlauf einer Parallelreaktion dritter Ordnung nahelegt.

Tabelle 1.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
b (OH^-) Mol/L	$t_{1/2}$ Std.	$k_3 \cdot 10^3$ $(\text{Mol/L})^{-2}$ Min.^{-1}	α'	β'	α''	β''	$(k_3)' \cdot 10^3$	$(k_3)'' \cdot 10^3$	$(k_3)' \cdot 10^3$ ber.	$\varkappa_4$	$t_{1/2}$ ber. Std.	ϱ %
0,094	22,1	32,0	0,765	0,53	0,79	0,585	103,6	91	103	3,30	—	12,0
0,067	42,2	33,2	0,80	0,60	0,83	0,66	86,6	72,5	87	3,40	—	14,6
0,062	48,5	33,4	0,81	0,62	0,84	0,68	82,2	69,8	83	3,34	—	15,6
0,0474	82,5	33,8	0,84	0,675	0,86	0,725	71,2	63,2	73	3,44	—	17,9
0,036	149,2	32,3	0,86	0,72	0,875	0,75	60,8	56,5	62,5	3,62	136	19,4
0,025	301,0	33,2	0,895	0,79	0,91	0,825	53,1	51,5	52	4,17	(301)	23,0
0,0186	554	32,6	0,915	0,83	0,935	0,87	47,0	43,2	44,4	4,85	572	32

Die Aufteilung eines solchen Parallelverlaufes auf die beiden Einzelwege ergibt sich wenigstens größenordnungsgemäß bereits unter der allerdings nur annähernd[14] zutreffenden Annahme, daß die (k_3)-Werte

[14] Die Näherung ist bedingt in Hinblick auf die Abnahme der OH^--Konzentration während des Reaktionsablaufes.

den Klammerausdruck $\{\varkappa_3 + \varkappa_4[OH^-]\}$ darstellen, mit welchem das Konzentrationenprodukt $[F]^2\,[OH^-]$ $(= (F)^2\,(OH^-)\,\alpha^2\beta)$ zu multiplizieren ist, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhalten. Aus den solcherart gewonnenen, den Versuchen Tab. 1 zuzuordnenden — 7 — linearen Beziehungen

$$(k_3)' = \varkappa_3 + \varkappa_4\,\beta\,(OH^-)$$

berechnet sich unter Zugrundelegung der nach bekannter Methodik gewonnenen „besten" Koeffizienten

$$\varkappa_3 \sim 0{,}018\ ((\text{Mol/L})^{-2};\ \text{Min}^{-1};\ 50°\ \text{C})$$

$$\varkappa_4 \sim 1{,}7\quad ((\text{Mol/L})^{-3};\ \text{Min}^{-1};\ 50°\ \text{C})$$

$(k_3)'_{ber}$ (Kol. 10), in befriedigender Übereinstimmung mit den bezüglichen Werten der Kol. 8. Es liegt somit in der C.R. von Formaldehyd eine Umsetzung vor, die um so vorherrschender eine Reaktion vierter Ordnung ist, je höher die Alkalikonzentration ist; bei $[OH^-] = 1$ n ist die „Frequenz" auf dem Reaktionswege über das Gleichgewicht K_2[15] um rund zwei Größenordnungen höher als die auf dem Wege über das Gleichgewicht K_1[15].

Unter Annahme reiner Ordnung vierten Grades:

$$\frac{dx}{dt} = 4\varkappa_4\,(b - x)^4\,\alpha^2\,\beta^2$$

ist in Kol. 11

$$\varkappa_4 = \frac{7}{12\,t_{1/2}\,b^3\,\alpha^2\,\beta^2}$$

berechnet; man erkennt einerseits, daß bei Konzentrationen von $(OH^-) \sim> 0{,}05$ $((F) = 2(OH^-))$ nahezu reine[16] tetramolare Reaktion vorliegt, mit dem — hinsichtlich seines Betrages nun verschärften — Geschwindigkeitskoeffizienten

$$\varkappa_4 = 3{,}(3)\ ((\text{Mol/L})^{-3};\ \text{Min}^{-1};\ 50°\ \text{C}),$$

dessen numerischer Betrag wohl bis auf 10% nunmehr sichergestellt erscheint; und man erkennt andererseits an dem Anstieg von $\varkappa_4$ mit sinkendem (OH^-), wie weit sich mit sinkender Alkalikonzentration der trimolare Weg bemerkbar macht[17].

[15] Siehe S. 202.

[16] Siehe Tab. 1, Kol. 11.

[17] In gleichem Sinne ist bei den von V. Pajunen ausführlicher mitgeteilten Versuchsreihen der (übrigens nicht sehr beträchtliche) Abfall des trimolaren Geschwindigkeitskoeffizienten mit Reaktionsfortschritt, also mit abnehmendem (OH^-), als dessen Anstieg mit wachsender OH^--Konzentration zu diskutieren, verursacht durch den in gleicher Richtung prozentisch anwachsenden Anteil der

Kenntnis von $\varkappa_4$ erlaubt, nun auch $\varkappa_3$, den Geschwindigkeitskoeffizienten der letztgenannten Reaktion, an Hand der nun vervollständigten Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = \alpha^2\beta\,(a - 2x)^2\,(b - x)\,\{\varkappa_3 + \varkappa_4\beta\,(b - x)\}$$
$$= \varkappa_4\alpha^2\beta^2\,(a - 2x)^2\,(b - x)\,(b + r - x)$$
$$r = \frac{\varkappa_3}{\varkappa_4\beta}$$

einigermaßen genauer zu ermitteln, wiewohl hierzu die in obiger Tabelle vereinigten Versuche in Hinblick auf deren Konzentrationenlage nicht gerade sonderlich geeignet sind. Für $a = 2b$ führt Integration[18] zu der Beziehung:

$$t_{1/2} = \frac{1}{4\,\varkappa_4\,r^3\,\alpha^2\,\beta^2}\left\{\frac{1}{r}\ln\frac{b + 2r}{b + r} - \frac{2b - 3r}{2b^2}\right\}$$

für die Halbwertzeiten, woraus sich

für $(t_{1/2})_{b\,=\,0{,}025} = 301$ Std. $\qquad \varkappa_3 = 0{,}012$[19]

berechnet; mit diesem Wert geben die beiden nachbarlichen Versuche die in Kol. 12 (Tab. 1) verzeichneten Halbwertzeiten; für die übrigen Versuche ist der Anteil $\varrho\left(= \frac{\varkappa_3}{\varkappa_3 + \varkappa_4\,[OH^-]}\ ;\ \text{(Kol. 13)}\right)$, der der trimolaren Reaktion an der Gesamtreaktion zukommt, allzu gering, um eine exakte Berechnung zuzulassen.

Es kann somit festgestellt werden, daß die C.R. von Formaldehyd innerhalb eines weiten, sich in Richtung zunehmender Alkalikonzentration erstreckenden Bereiches praktisch vierter Ordnung, nämlich zweiter Ordnung in bezug auf jede der beiden Komponenten, ist[20]. Erst bei Alkalikonzentrationen, die recht erheblich unterhalb etwa 0,01 n liegen, wird der Verlauf der C.R. von Formaldehyd vorherrschend dritter Ordnung, d. i. erster Ordnung in bezug auf OH^-.

tetramolaren Reaktionslinie; der vom Autor diesbezüglich vermutete Einfluß entstandenen Methylalkohols ist wohl nach des Autors eigenen Versuchen zu geringfügig, um sich bemerkbar zu machen.

[18] $\left|\frac{1}{r}\ln\frac{b + r - x}{b - x} - \frac{2\,(b - x) - r}{2\,(b - x)^2}\right|_{x_1}^{x_2} = 4\,\varkappa_4\,r^2\,\alpha^2\,\beta^2\,(t_2 - t_1)$.

[19] Im Grunde genommen möchte ich allerdings wohl nur die Größenordnung für gesichert halten.

[20] Unter Voraussetzung praktischer Konstanz von α und β während des Reaktionsablaufes.

Dieses Ergebnis läßt nun auch die zeitlich weit zurückliegenden Versuche H. v. Eulers[9] in neuem Lichte erscheinen. v. Euler war es, der zunächst die Dissoziationsverhältnisse von Formaldehyd aufklärte und späterhin (1925) in ausführlicher Untersuchung[21] bei jeweils konstant gehaltenem P_H (Tab. 2, Kol. 1) die „Dismutation" dieses Aldehyds zeitlich verfolgte; seine Ergebnisse diskutierte er an Hand der

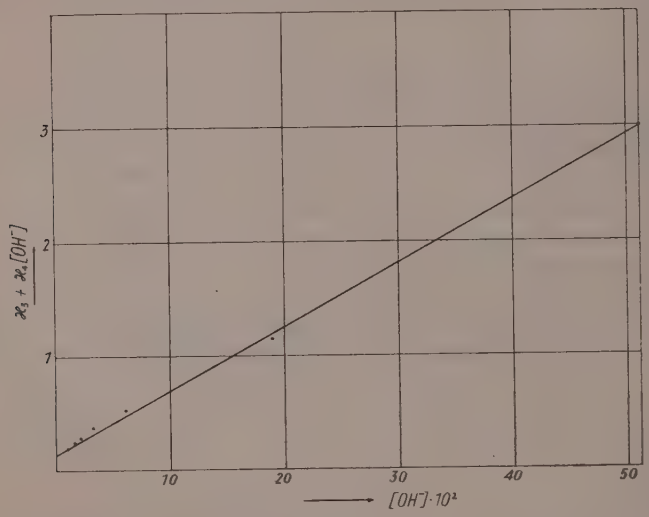


Abb. 1.

bimolar in bezug auf (F) errechneten Werte (k_{P_H}; Kol. 2) dahin, daß die Geschwindigkeit zweiter Ordnung in bezug auf das (einwertige) Aldehydation $H_2C\cdot OH\cdot O^-$ sei, ohne aber zu eindeutigen Ergebnissen zu gelangen. Sieht man indessen auf Grund des hier entwickelten Mechanismus in den k_{P_H}-Werten das Produkt

$$k_{P_H} = \alpha^2\,[OH^-]\left\{\varkappa_3 + \varkappa_4[OH^-]\right\} = \alpha^2\,k_{P_H}$$

(Kol. 3 und 4), wo

$$[OH^-] = 10^{-13{,}26\,+\,P_H}\ \text{(Kol. 5)},$$

so liefert

$$\frac{k_{P_H}}{[OH^-]} = \varkappa_3 + \varkappa_4[OH^-]\ \text{(Kol. 6)}$$

[21] v. Eulers Versuche wurden bei 50° C ausgeführt; die Reaktionsverfolgung geschah an Hand der Abnahme von Formaldehyd.

den Klammerausdruck, dessen Gang mit $[OH^-]$ der in Rede stehende Mechanismus linear erwarten läßt; dies ist in der Tat, wie Abb. 1 zeigt, der Fall:

$$\varkappa_3 = 0{,}15; \quad \varkappa_4 = 5{,}5.$$

Tabelle 2.

1	2	3	4	5	6	7
P_H	$k_{P_H} \cdot 10^2$	α^2	$\bar{k}_{P_H} \cdot 10^2$	$[OH^-]$	$\varkappa_3 + \varkappa_4 [OH]$	
					gef.	ber.
11,21	0,154	0,902	0,171	0,0089	0,191	0,199
11,50	0,342	0,816	0,419	0,0174	0,241	0,243
11,59	0,432	0,784	0,550	0,0214	0,256	0,268
11,77	0,870	0,700	1,24	0,0324	0,382	0,328
12,05	1,68	0,528	3,17	0,0617	0,515	0,489
12,54	4,79	0,218	22,1	0,191	1,16	1,20
12,97[22]	9,29	0,060	154	0,513	3,01	2,97

Es liegt mithin qualitative Übereinstimmung mit den aus Pajunens Arbeit zu ziehenden Schlüssen vor: Parallelverlauf trimolarer und tetramolarer Reaktionslinie. In quantitativer Hinsicht ist Übereinstimmung bezüglich $\varkappa_4$ halbwegs vorhanden, nicht aber bezüglich $\varkappa_3$; es mag sein, daß katalytische Einflüsse, wie solche bei Cannizzaro-Reaktionen vielfach beobachtet wurden, wirksam gewesen sind; jedenfalls führt eine andere Gruppe von Bestimmungen seitens desselben Autors (H. und A. v. Euler[9]; (1905)), die ähnlich den Versuchen von

Tabelle 3.

$(HCHO)$ Mol/L	(OH^-)	$[OH^-]$	$\frac{k}{2{,}30} \cdot 10^2$ [23]	$\varkappa_3 + \varkappa_4 [OH^-]$	
				gef.	ber.
	0,019	0,00214	0,321	0,0380	0,0347
1,33	0,040[24]	0,00457	0,355	0,0428	0,0400
	0,042	0,00480	0,329	0,0405	0,0406
	0,0475[24]	0,00543	0,349	0,0428	0,0420
0,67	0,0425	0,00885	0,173	0,0505	0,0495

[22] Versuche bei noch gesteigertem P_H (14,44 und 15,28) werden von v. Euler als nicht schlüssig verworfen.

[23] Ermittelt im Wege der Titration von Alkali und in bezug auf (OH^-) monomolar berechnet.

[24] $Ba(OH)_2$.

Pajunen in Gegenwart von Alkali durchgeführt waren, in entsprechender Weise umgerechnet, zu wesentlich niedrigeren Werten der Geschwindigkeitskoeffizienten, wie dies etwa durch die Beziehung

$$-\frac{d(F)}{dt} = [F]^2[OH^-]\ \{0{,}03 + 2{,}2\,[OH^-]\}\ (\text{Mol/L: Min}^{-1}; 50^\circ\text{C})$$

zum Ausdruck gelangt; Tab. 3 vereinigt die bezüglichen Daten.

In Zusammenfassung der in vorliegenden Ausführungen entwickelten Zusammenhänge unterliegt es mithin wohl kaum einem Zweifel, daß der eingangs beschriebene allgemeine Mechanismus für Cannizzaro-Reaktionen im Falle von Formaldehyd volle experimentelle Bestätigung findet: die Reaktion geht über zwei Parallellinien vor sich, auf denen die Geschwindigkeit dem Produkte aus der — tatsächlichen — Konzentration von Formaldehyd und der Konzentration seiner ersten bzw. zweiten Dissoziationsstufe proportional ist; dies führt zu einer Geschwindigkeitsbeziehung, die in bezug auf die — tatsächliche — Formaldehydkonzentration zweiter Ordnung, in bezug auf die — tatsächliche — Hydroxylionkonzentration — in der Form $[OH^-]\{\varkappa_3 + \varkappa_4\,[OH^-]\}$ — einer Ordnung ist, die je nach den Konzentrationsbedingungen zwischen eins und zwei gelegen ist.

63, Hamilton Terrace, London, N. W. 8.

Bestimmung der Dissoziationsdampfdrucke von Silber- und Kupfer I-Halogeniden nach der Anlaufmethode.

Von

Ernst Kordes und Lothar Libera[1].

(Mit 8 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 16. 11. 53.)

Die von E. Kordes und B. Rackow an Schwermetallsulfiden entwickelte „Anlaufmethode" zur Bestimmung auch noch extrem niedriger Dissoziationsdampfdrucke wird in der vorliegenden Arbeit auf die Silber- und Kupfer I-Halogenide übertragen. In günstigen Fällen konnten auf diese Weise noch Dissoziationsdrucke bis zu 10^{-21} Atm. (von *CuBr* bei 192° C) bzw. bis zu 10^{-23} Atm (von *CuCl* bei 248° C) herab angenähert bestimmt werden. Bei den *Cu* I-Halogeniden wurde die Anwendung der Anlaufmethode bei höheren Temperaturen durch den beträchtlichen Sublimationsdruck dieser Verbindungen unmöglich gemacht. Nach tieferen Temperaturen zu wird die Anwendung der Anlaufmethode mitunter nicht nur durch die zu geringe Reaktionsgeschwindigkeit begrenzt, sondern ebenso auch durch die bei so geringen Dissoziationsdrucken vielfach analytisch nicht mehr genügend genau zu bestimmende Konzentration der reagierenden Komponente im Gasgemisch.

E. Kordes und B. Rackow[2] haben in den letzten Jahren eine Methode mitgeteilt, die durch Beobachten des Anlaufens von Metallen in einem H_2/H_2S-Gemisch bekannter Zusammensetzung das Bestimmen noch sehr geringer S_2-Tensionen von Schwermetallsulfiden gestattet. In der genannten Arbeit konnten in günstigen Fällen noch S_2-Tensionen von weniger als 10^{-20} Atm gemessen werden. In der vorliegenden Arbeit wird prinzipiell dieselbe Methode zur Bestimmung der Halogentensionen der Silber- und Kupfer I-Halogenide herangezogen. Hier wurde ein H_2/Halogenwasserstoff-Gemisch bekannter und konstanter Zusammensetzung über blankes Silber- bzw. Kupferblech geleitet und bei fallender Temperatur die Temperatur des An-

[1] Siehe auch L. Libera, Diplomarbeit Jena 1952.

[2] E. Kordes und B. Rackow, Z. physik. Chem. 200 (1952) 129.

laufens festgestellt, bei der also das Metallhalogenid einen Hal_2-Dissoziationsdampfdruck besaß, der dem Hal_2-Partialdruck im Gasgemisch gleichkam.

Grundsätzlich könnte auch die umgekehrte Reaktion, also die Dissoziation des Metallhalogenids zu blankem Metall zur Messung der Dissoziationsdrucke benutzt werden. In der Arbeit von E. Kordes und B. Rackow ist jedoch festgestellt worden, daß diese umgekehrte Reaktion des „Ablaufens" meist stark verzögert ist und daher falsche Dissoziationsdrucke ergibt. Aus diesem Grunde wurde in der vorliegenden Arbeit nur nach der „Anlaufmethode" gemessen.

I. Beschreibung der Apparatur.

Die benutzte Apparatur (Abb. 1) lehnt sich weitgehend an die von E. Kordes und B. Rackow beschriebene an. Die geringen Änderungen sind durch die hier zu untersuchenden Halogenide bedingt.

Der in einem Kippschen Apparat K entwickelte Wasserstoff wurde zwecks Reinigung von Säuredämpfen, Arsenwasserstoff u. a. m. durch eine Reihe mit Fritten versehener Waschflaschen mit alkalischer $KMnO_4$-Lösung geleitet. Der Wasserstoff wurde hierauf in einem Gasometer G gesammelt, dessen Wasser durch eine Wasserstrahlpumpe (5) herausgesaugt werden konnte. Den Druck zum Hindurchtreiben des H_2 durch die Apparatur lieferte die Überlaufflasche ($\dot{U}$) des Gasometers, in die das Wasser durch den Druck der Wasserleitung ($\leftarrow H_2O$) emporgedrückt wurde. Während des Füllens mit H_2 wurde die Gasometerflasche G mit der Kippapparatur und der Wasserstrahlpumpe verbunden. Der Hahn b blieb hierbei geschlossen. Zugleich wurde die Überlaufflasche $\dot{U}$ an die Wasserleitung angeschlossen. Nach Einsaugen von H_2 in die Gasometerflasche G wurde der Hahn a geschlossen und das Gas in der Gasometerflasche G durch den Wasserdruck der vollen Überlaufflasche $\dot{U}$ komprimiert. Die Gasometerflasche G war mit zwei Skalen versehen. Die eine gab das Volumen des H_2 in Litern bei 1 Atm Druck an. Sie galt also vor der Kompression. Die andere gab das Volumen der gleichen Menge Wasserstoff nach der Kompression an, wobei stets mit demselben Überdruck gearbeitet wurde. Öffnete man nunmehr den Hahn b zur Wulffschen Flasche W, so strömte der Wasserstoff durch diese und anschließend durch ein elektrisch geheiztes Verbrennungsrohr aus Supremaxglas, das mit Cu-Asbest gefüllt war (im Ofen 1, in Abb. 1). Hier wurden etwaige Spuren

von O_2 in H_2O übergeführt. Der gesamte Wasserdampfgehalt des H_2 wurde anschließend in U-Rohren mit $CaCl_2$ und P_2O_5 absorbiert. Der so gereinigte Wasserstoff gelangte nunmehr in den Ofen 2, wo er den in Frage kommenden Halogenwasserstoff aufnahm. Zu diesem Zweck war durch den Ofen ein Supremaxrohr hindurchgeführt, in dessen Mitte sich ein Quarzschiffchen befand, welches das jeweilige geschmolzene Silber-Halogenid enthielt. Das Supremaxrohr wurde mit Hilfe eines Kontaktthermometers auf der gewünschten Temperatur konstant gehalten, die mit einem Eisen-Konstantan-Thermoelement gemessen wurde. Dieses Thermoelement und ebenso auch das im Ofen 4 waren durch Fixpunkte geeicht worden (H_2O 100°, Naphthalin 218°, Schwefel 444,5° C).

Im Ofen 2 stellte sich bei bestimmter konstanter Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs immer ein bestimmtes, von der Temperatur des Ofens 2 abhängiges Konzentrationsverhältnis Wasserstoff : Halogenwasserstoff ein. Das auf diese Weise erhaltene Gasgemisch wurde nunmehr im Ofen 3 und 4 durch das Innenrohr des Reaktionsgefäßes R geleitet. In diesem Reaktionsgefäß strich das Gasgemisch über die zu untersuchenden Metallbleche, die sich an dem geschlossenen Bodenende des Reaktionsgefäßes befanden. Darauf verließ das Gasgemisch das Reaktionsgefäß im Gegenstrom durch das äußere Rohr und wurde durch den seitlichen Ansatz A fortgeführt.

Zum Schluß perlte das Gasgemisch noch durch einige Erlenmeyerkolben, in denen der Halogenwasserstoff ($HalH$) zwecks chemischer Analyse des Gasgemisches von einer Kaliumbicarbonat-Lösung aufgefangen wurde. Durch Zählen der Blasen konnte außerdem die gewünschte konstante Strömungsgeschwindigkeit eingestellt werden.

In dem Reaktionsgefäß R, dessen äußerer Mantel aus einem in Abb. 1 am rechten Ende zugeschmolzenen Supremaxglasrohr bestand, wurden die jeweiligen Metallbleche in dem Gasgemisch zwischen 200° und 700° C beobachtet. Hierzu dienten die beiden Röhrenöfen 3 und 4, die so hintereinander angeordnet waren, daß das Reaktionsgefäß sich mit seinem Vorderende im Ofen 3, mit seinem geschlossenen Bodenende und den Metallblechen dagegen im Ofen 4 befand. Jeder der beiden Öfen besaß ein Fenster, durch das man die Metallproben, die von einer elektrischen Lampe angestrahlt wurden, beobachten konnte. Die Temperatur der Öfen wurde vermittels Regeltransformator und Thermoelement einreguliert. Der Ofen 3 wurde auf nahezu 700° C konstant

gehalten. Dieser Ofen diente erstens dazu, das im weniger hoch erhitzten Reaktionsofen 4 angelaufene Metall, nachdem es durch Verschieben des gesamten Reaktionsgefäßes in den Ofen 3 gebracht war, wieder schnell bei höheren Temperaturen zu reduzieren. Außerdem wurde der Ofen 3 dazu benutzt, das blanke Metall schnell über die Anlauftempe-

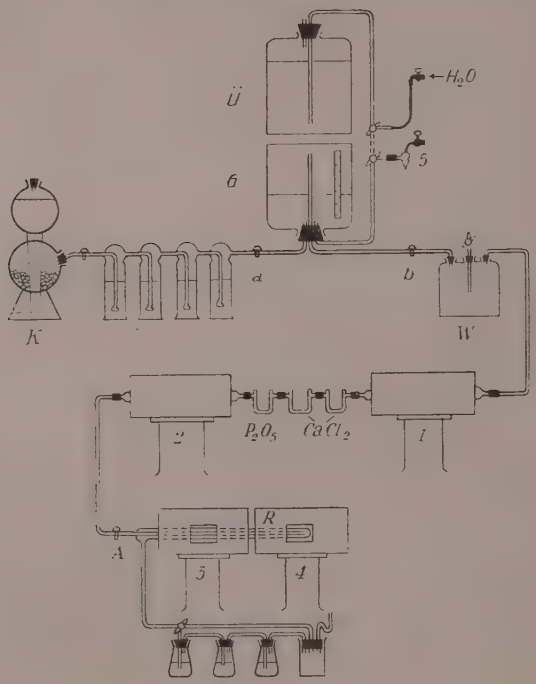


Abb. 1.

ratur hinwegzubringen, um es dann durch langsame Abkühlung im Ofen 4 anlaufen zu lassen. Hierzu wurde das Metall im Ofen 4 stufenweise auf bestimmten konstanten Temperaturen gehalten, so daß schließlich zwei nahe benachbarte Temperaturen ermittelt wurden, bei deren höherer das Metall gerade noch blank blieb, während es bei der tieferen Temperatur bereits anlief. Dazwischen lag mithin bei dem betreffenden Gasgemisch bzw. Hal_2-Partialdruck die Gleichgewichtstemperatur des beobachteten Metalls.

Die elektrischen Schaltelemente und andere Hilfseinrichtungen wurden in der Abb. 1 fortgelassen.

II. Bestimmung der Zusammensetzung des hindurchgeströmten Gasgemisches.

Die Herstellung des jeweils gewünschten Wasserstoff/Halogenwasserstoff-Gemisches erfolgte bei kleinen Konzentrationen des Halogenwasserstoffs, wie im vorausgegangenen Abschnitt bereits kurz beschrieben wurde, durch Überleiten des Wasserstoffs über geschmolzenes Silberhalogenid bei bestimmter Temperatur und bestimmter konstanter Strömungsgeschwindigkeit.

Dabei stellte sich gemäß der Reaktionsgleichung

$$2\,AgHal + H_2 \rightleftharpoons 2\,Ag + 2\,HalH$$

ein bestimmtes Konzentrationsverhältnis $H_2 : HalH$ ein.

K. Jellinek und R. Uloth[3] benutzten diese Methode direkt zur Bestimmung der Halogentensionen von Schwermetallhalogeniden. Sie bestimmten bei konstanter Temperatur das Gleichgewicht $HalH/H_2$ über der Metallverbindung bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten und extrapolierten auf die Strömungsgeschwindigkeit Null. Die Berechnung erfolgte mit Hilfe der bekannten Dissoziationsgleichgewichte der Halogenwasserstoffe:

$$\begin{aligned} MeHal_2 + H_2 &\rightleftharpoons Me + 2\,HalH \\ 2\,HalH &\rightleftharpoons Hal_2 + H_2 \\ \hline MeHal_2 &\rightleftharpoons Me + Hal_2 \end{aligned}$$

In der vorliegenden Arbeit war demgegenüber die Kenntnis der Zusammensetzung des Gasgemisches bei möglichst geringer Strömungsgeschwindigkeit unwesentlich. Wichtig und allein entscheidend war die Konstanz der Strömungsgeschwindigkeit und die Kenntnis der Zusammensetzung des hierbei erzielten Gasgemisches, also des Halogenpartialdrucks im Gasgemisch.

Bei den höheren Konzentrationen von Halogenwasserstoff im Gasgemisch, die z. B. bei der Bestimmung der Dissoziationsdrucke der Chloride gebraucht wurden, konnte das gewünschte Gasgemisch einfach durch Zusammenleiten von HCl und H_2 mit entsprechend variierter Strömungsgeschwindigkeit eingestellt werden.

In dieser Arbeit erfolgte, im Gegensatz zu der von E. Kordes und B. Rackow benutzten Arbeitsweise, bei jeder Anlaufmessung eine chemische Analyse des übergeleiteten $H_2/HalH$-Gemisches. Hierdurch sollte die Sicherheit der Messungsergebnisse erhöht werden.

[3] K. Jellinek und R. Uloth, Z. physik. Chem. **119** (1926) 161; Z. anorg. allg. Chem. **151** (1926) 157.

Die Bestimmung der Konzentration der Halogenwasserstoffe in den Gasgemischen erfolgte maßanalytisch. Zur Bestimmung des HCl und HBr diente die Titration nach FR. MOHR. Die Chlor- und Bromionen wurden in neutraler Lösung mit eingestellter $AgNO_3$-Lösung und K_2CrO_4 als Indikator bestimmt. Die Ermittlung des HJ-Gehalts im Gasgemisch erfolgte nach K. FAJANS argentometrisch mit Hilfe von Eosinnatrium als Adsorptionsindikator.

Die Menge des insgesamt verbrauchten H_2 wurde an den im apparativen Teil beschriebenen Gasometerskalen abgelesen.

III. Die Dissoziationsgleichgewichte der Halogenwasserstoffe zwischen 0° und 700° C.

Zur Bestimmung der Dissoziationsdrucke der Metallhalogenide nach der Anlaufmethode war die Kenntnis der jeweiligen Hal_2-Partialdrucke in den $H_2/HalH$-Gemischen, also des jeweiligen Dissoziationsgrades der Halogenwasserstoffe erforderlich. Hier konnte auf bereits vorliegende experimentelle und theoretische Arbeiten anderer Forscher zurückgegriffen werden.

Für die Dissoziationskonstanten der Halogenwasserstoffe in Abhängigkeit von der Temperatur hat W. NERNST[4] mit den Bildungsenthalpien der Halogenwasserstoffe bei Zimmertemperatur, den nach steigenden Potenzen der Temperatur entwickelten Molekularwärmen von H_2, der Halogene und der Halogenwasserstoffe, sowie den Messungen angepaßten Integrationskonstanten Gleichungen aufgestellt. Diese Gleichungen wurden von K. JELLINEK und R. ULOTH[5] für die Bestimmung der Halogentensionen von Metallhalogeniden benutzt.

Die Brauchbarkeit dieser von NERNST aufgestellten Gleichungen wird im folgenden vor allem in dem uns hier interessierenden Temperaturbereich geprüft. Diese Prüfung geschieht einmal an Hand von Angaben der Dissoziationskonstanten der Halogenwasserstoffe (K-Werte), die in neuerer Zeit von verschiedenen Forschern aus spektroskopischen Messungen ermittelt wurden. Außerdem wurden die Dissoziationskonstanten auch noch thermodynamisch nach der bekannten Näherungsgleichung von H. ULICH[6] berechnet. Voraussetzung

[4] W. NERNST, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 15 (1909) 687.
[5] K. JELLINEK und R. ULOTH, l. c.
[6] H. ULICH, Kurzes Lehrbuch der physik. Chemie, 5. Aufl. (1948) S. 99.

für die Verwendung dieser Gleichung ist die Kenntnis der Bildungsenthalpien W_{298} der Reaktionsteilnehmer, ihrer Normalentropien S_{298} und der C_p-Werte, sowie des Temperaturverlaufs derselben.

Nach Ulich gilt die Gleichung:

$$\log K_p = -\frac{W_{298}}{4{,}573 \cdot T} + \frac{(S_A - S_E)_{298}}{4{,}573} + \frac{C_{p,A} - C_{p,E}}{4{,}573} \cdot (0{,}0007 \cdot T - 0{,}20) . \quad (1)$$

Der vorliegenden Arbeit liegen die Reaktionsgleichungen:

$$(H_2) + (Hal_2) \rightleftarrows 2(HalH) + W \quad (2)$$

zugrunde und nicht die Gleichungen:

$$^1/_2 (H_2) + {}^1/_2 (Hal_2) \rightleftarrows (HalH) + W_{1/2} . \quad (3)$$

Folglich wurden alle in der Literatur angegebenen Werte, die sich auf den letzteren (einfachen) Umsatz bezogen, auf den ersteren (doppelten) Umsatz umgerechnet.

a) Das Dissoziationsgleichgewicht von *HCl*.

Neuere Berechnungen der K_p-Werte für die Dissoziation von *HCl* aus spektroskopischen Messungen liegen von W. F. Giauque und R. Overstreet[7] vor.

Für das Gleichgewicht der Reaktion:

$$(H_2) + (Cl_2) \rightleftarrows 2(HCl) + W$$

hat W. Nernst[8] folgende Gleichung aufgestellt:

$$\log K_p = \log \frac{p_{H_2} \cdot p_{Cl_2}}{p^2_{HCl}} = -\frac{9554}{T} + 0{,}553 \log T - 2{,}42 . \quad (4)$$

K. Jellinek und R. Uloth[9] haben bei ihrer Bestimmung der Cl_2-Tensionen von Metallchloriden mit obiger Formel gearbeitet, desgleichen bei den Br_2- und J_2-Tensionen mit den entsprechenden Formeln von Nernst.

Die theoretischen Berechnungen nach der Ulichschen Näherungsgleichung (1) erfolgten mit den in der Tab. 1 aufgeführten kalorischen Werten.

Hier wurden in Übereinstimmung mit der Arbeit von E. Kordes und B. Rackow (l. c.) zur Vereinfachung der Rechnung die konstanten Molwärmen für 700° K benutzt, da hierdurch im vorliegenden

[7] W. F. Giauque und R. Overstreet, J. Amer. chem. Soc. 54 (1932) 1731.
[8] W. Nernst, l. c.
[9] K. Jellinek und R. Uloth, l. c.

Tabelle 1[10].

	$W_{p,298}$ in kcal	S_{298} in Cl	$C_{p,700°K}$
(Cl_2)	0	53,31	8,78
(H_2)	0	31,23	7,04
(HCl)	— 21,89	44,66	7,17

Temperaturbereich nur ein kaum merklicher Fehler entsteht. Die in der Tab. 1 aufgeführten kalorischen Werte ergeben, sinngemäß in die Gl. (1) eingesetzt:

$$\log K_p = -\frac{2 \cdot 21890}{4{,}573 \cdot T} + \frac{53{,}31 + 31{,}23 - (2 \cdot 44{,}66)}{4{,}573} + \frac{8{,}78 + 7{,}04 - (2 \cdot 7{,}17)}{4{,}573} \cdot (0{,}0007 \cdot T - 0{,}20)$$

oder zusammengefaßt:

$$\log K_p = -\frac{9570}{T} - 1{,}11 + 0{,}000227 \cdot T. \qquad (5)$$

Eine sorgfältige Prüfung ergab, daß man die von GIAUQUE und OVERSTREET zwischen 25° und 700° C spektroskopisch erhaltenen $\log K_p$-Werte von HCl auch mit der einfacheren linearen Gleichung:

$$\log K_p = -\frac{44\,500}{4{,}573 \cdot T} - 0{,}79 = -\frac{9725}{T} - 0{,}79 \qquad (6)$$

gut wiedergeben kann. Die hier rechnerisch benutzte Konstante von 44500 cal entspricht einer molaren Bildungsenthalpie des HCl von — 22,25 kcal, gegenüber dem experimentellen Wert von — 21,89 kcal.

In der Tab. 2 sind die für verschiedene Temperaturen nach den beschriebenen 3 Gleichungen berechneten $\log K_p$-Werte der HCl-Dissoziation den von GIAUQUE und OVERSTREET spektroskopisch erhaltenen Werten gegenübergestellt.

Tabelle 2. HCl-Dissoziation.

K°	$\log K_p$			
	spektrosk.	n. Gl. (6)	n. NERNST Gl. (4)	n. ULICH Gl. (5)
298,1	— 33,36	— 33,42	— 33,09	— 33,14
400	— 25,12	— 25,11	— 24,86	— 24,95
600	— 17,04	— 17,01	— 16,82	— 16,91
800	— 12,97	— 12,95	— 12,76	— 12,89
1000	— 10,52	— 10,52	— 10,31	— 10,45

[10] Zahlenwerte aus H. STAUDE, Physik.-Chem. Taschenbuch, Bd. II.

Man erkennt aus der Tab. 2, daß sowohl die Gl. (4) von NERNST, als auch die Näherungsgleichung (5) von ULICH die von GIAUQUE und OVERSTREET spektroskopisch erhaltenen log K_p-Werte der *HCl*-Dissoziation gut wiedergeben. Da jedoch die einfache lineare Gl. (6) noch bessere Übereinstimmung mit den spektroskopischen Werten ergibt, wurde im weiteren Verlauf dieser Arbeit die *HCl*-Dissoziation mit dieser linearen Gl. (6) berechnet.

b) Das Dissoziationsgleichgewicht von *HBr*.

A. R. GORDON und C. BARNES[11] haben in neuerer Zeit an Hand spektroskopischer Messungen das Dissoziationsgleichgewicht von *HBr* für einen größeren Temperaturbereich berechnet.

Die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante der *HBr*-Dissoziation von der Temperatur läßt sich nach NERNST[12] mit folgender Gleichung wiedergeben:

$$\log K_p = \log \frac{p_{H_2} \cdot p_{Br_2}}{p^2_{HBr}} = -\frac{5223}{T} + 0{,}553 \log T - 2{,}72 \,. \qquad (7)$$

Bei der Anwendung der Ulichschen Gl. (1) wurden beim *HBr* folgende thermochemischen Konstanten benutzt (Tab. 3):

Tabelle 3.

	$W_{p,\,298}$ in kcal	S_{298} in *Cl*	$C_{p,\,700}$ in cal/Grad
(Br_2)	7,65[13]	58,63[15]	8,95[15]
(H_2)	0	31,23[15]	7,04[15]
(HBr)	— 7,8[14]	47,48[15]	7,28[15]

In die Ulichsche Gl. (1) eingesetzt ergeben diese Konstanten:

$$\log K_p = -\frac{7650 - [2 \times (-7800)]}{4{,}573 \cdot T} - \frac{58{,}63 + 31{,}23 - (2 \times 47{,}48)}{4{,}573} + \frac{8{,}95 + 7{,}04 - (2 \times 7{,}28)}{4{,}573} \cdot (0{,}0007 \cdot T - 0{,}20)$$

oder zusammengezogen:

$$\log K_p = -\frac{5080}{T} - 1{,}179 + 0{,}000219 \cdot T \,. \qquad (8)$$

[11] A. R. GORDON und C. BARNES, J. chem. Physics **1** (1933) 692.
[12] W. NERNST, l. c.
[13] H. STAUDE, l. c.
[14] H. ULICH, l. c. S. 323.
[15] H. STAUDE, l. c.

Auch beim HBr lassen sich die spektroskopischen Werte von GORDON und BARNES durch eine einfache lineare Gleichung:

$$\log K_p = -\frac{25000}{4{,}573 \cdot T} - 0{,}74 = -\frac{5460}{T} - 0{,}74 \qquad (9)$$

darstellen. Die hier rechnerisch benutzte Konstante von 25000 cal entspricht einer molaren Bildungsenthalpie des HBr von — 8,67 kcal, gegenüber dem experimentellen von Wert — 7,8 kcal.

Tabelle 4. HBr-Dissoziation.

K°	$\log K_p$			
	spektrosk.	n. Gl. (9)	n. NERNST Gl. (7)	n. ULICH Gl. (8)
298,1	— 18,85	— 19,07	— 18,88	— 18,17
400	— 14,32	— 14,40	— 14,35	— 13,80
600	— 9,85	— 9,84	— 9,89	— 9,52
800	— 7,59	— 7,57	— 7,64	— 7,36
1000	— 6,21	— 6,20	— 6,28	— 6,04

An Hand der Tab. 4 kann man die nach den drei verschiedenen Gleichungen berechneten $\log K_p$-Werte der HBr-Dissoziation mit den spektroskopischen vergleichen. Im großen und ganzen ergeben auch hier alle drei verschiedenen Gleichungen recht gute Übereinstimmung mit den spektroskopisch ermittelten $\log K_p$-Werten. Die beste Übereinstimmung erzielt man aber auch beim HBr mit der einfachen linearen Gl. (9), so daß diese Gleichung weiter unten zur Berechnung der Dissoziationsdrucke der Bromide verwendet wurde.

c) Das Dissoziationsgleichgewicht von HJ.

Berechnungen der Gleichgewichtskonstanten von HJ an Hand spektroskopischer Messungen liegen von H. ZEISE[16] vor.

W. NERNST[17] stellte für die Temperaturabhängigkeit der HJ-Dissoziation folgende Gleichung auf:

$$\log K_p = \log \frac{p_{H_2} \cdot p_{J_2}}{p^2_{HJ}} = -\frac{540{,}4}{T} + 0{,}503 \log T - 2{,}35\,. \qquad (10)$$

Die Berechnung nach der Ulichschen Gl. (1) wurde mit den in der Tab. 5 angegebenen kalorischen Konstanten vorgenommen.

[16] H. ZEISE, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40** (1934) 885.
[17] W. NERNST, l. c.

Tabelle 5[18].

	W_{298} in kcal	S_{298} in Cl	$C_{p,\,700}$ in cal/Grad
(J_2)	14,9	62,3	9,00
(H_2)	0	31,23	7,04
(HJ)	+ 6,24	49,36	7,42

In die Ulichsche Gl. (1) eingesetzt ergeben diese Konstanten:

$$\log K_p = -\frac{14900 - (2 \times 6240)}{4{,}573 \cdot T} + \frac{62{,}3 + 31{,}23 - (2 \times 49{,}36)}{4{,}573} + \frac{9{,}00 + 7{,}04 - (2 \times 7{,}42)}{4{,}573} \cdot (0{,}0007 \cdot T - 0{,}20)$$

oder zusammengezogen:

$$\log K_p = -\frac{529}{T} - 1{,}188 + 0{,}000184 \cdot T. \qquad (11)$$

Ebenso wie beim HCl und HBr konnte auch für HJ folgende lineare Gleichung gefunden werden:

$$\log K_p = -\frac{2638}{4{,}573 \cdot T} - 0{,}85 = -\frac{577}{T} - 0{,}85. \qquad (12)$$

Die hier rechnerisch gefundene Konstante von 2638 cal entspricht einer molaren Bildungsenthalpie des HJ von 6,38 kcal, gegenüber dem experimentellen Wert von 6,24 kcal.

In der Tab. 6 sind die nach den Gl. (10), (11) und (12) berechneten $\log K_p$-Werte den von Zeise spektroskopisch gefundenen gegenübergestellt. Auch hier lassen sich die spektroskopischen Werte am besten durch die lineare Gl. (12) darstellen, so daß weiterhin mit dieser Gleichung gerechnet wurde.

Tabelle 6. HJ-Dissoziation.

K°	$\log K_p$			
	spektrosk.	n. Gl. (12)	n. Nernst Gl. (10)	n. Ulich Gl. (11)
298,1	— 2,71	— 2,79	— 2,92	— 2,91
400	— 2,29	— 2,29	— 2,39	— 2,44
600	— 1,84	— 1,81	— 1,85	— 1,96
800	— 1,57	— 1,57	— 1,57	— 1,70
1000	— 1,42	— 1,43	— 1,38	— 1,52

[18] Zahlenwerte aus H. Staude, l. c.

IV. Theoretische Grundlagen.

In diesem Abschnitt soll eine kurze zusammenfassende Übersicht über die verschiedenen der Anlaufmethode zugrunde liegenden Reaktionen und ihre mathematischen Formulierungen gegeben werden.

Für das Dissoziationsgleichgewicht der Halogenwasserstoffe ($HalH$) gilt allgemein:

$$K_p = \frac{p_{H_2} \cdot p_{Hal_2}}{p^2_{HalH}}. \tag{13}$$

Hieraus erhalten wir:

$$\log p_{Hal_2} = \log \frac{p^2_{HalH}}{p_{H_2}} + \log K_p. \tag{14}$$

Die Temperaturabhängigkeit der Dissoziationskonstante K_p der Halogenwasserstoffe ließ sich, wie im vorigen Abschnitt festgestellt wurde, in dem in Betracht kommenden Temperaturbereich durch empirische lineare Gleichungen vom Typus:

$$\log K_p = -\frac{W}{4{,}573 \cdot T} - b \tag{15}$$

darstellen. Eingesetzt in die Gl. (14) erhalten wir hiernach:

$$\log p_{Hal_2} = \log \frac{p^2_{HalH}}{p_{H_2}} - \frac{W}{4{,}573 \cdot T_R} - b, \tag{16}$$

wobei W und b Konstanten der betreffenden Halogenwasserstoffe sind. T_R bedeutet die absolute Temperatur im Reaktionsofen 4 (vgl. Abb. 1), in dem sich die Bildung des Metallhalogenids unter dem Partialdruck p_{Hal_2} vollzieht.

Aus der chemischen Analyse des Gasgemisches wurde das Verhältnis $p_{HalH} : p_{H_2} = a$ erhalten. Da der Gesamtdruck $p_{HalH} + p_{H_2} = 1$ Atm betrug, ergibt sich, wie leicht abzuleiten ist:

$$\frac{p^2_{HalH}}{p_{H_2}} = \frac{a^2}{1-a}. \tag{17}$$

Damit war auf Grund der chemischen Analyse der Halogenpartialdruck p_{Hal_2} im Gasgemisch nach Gl. (16) gegeben.

Da sich bei der Reaktion zwischen dem Metall und dem $H_2/HalH$-Gemisch im Reaktionsofen 4 (vgl. Abb. 1) das jeweilige Gleichgewicht einstellte, war der gesuchte Dissoziationsdampfdruck des Metallhalogenids ($MHal$) bei der Anlauftemperatur stets gleich dem Halogenpartialdruck p_{Hal_2} im Gasgemisch im Ofen 4. Es gilt mithin bei Gleichgewicht:

$$\log\left[p_{Hal_2}\right]_{MHal} = \log\left[p_{Hal_2}\right]_{Gas} = \log\left[\frac{p^2_{HalH}}{p_{H_2}}\right]_{Gas} - \frac{W}{4{,}573 \cdot T} - b\,. \quad (18)$$

Auf der Gültigkeit dieser Gleichung beruht die vorliegende Arbeit.

Hiernach ergeben sich nach Einführung der zugehörigen Konstanten aus den im Abschnitt III aufgestellten linearen Gleichungen für die Dissoziation der Halogenwasserstoffe folgende Arbeitsformeln zur Auswertung unserer Messungen:

1. für die Bestimmung der Cl_2-Tensionen der Metallchloride mit den Konstanten der Gl. (6):

$$\log p_{Cl_2} = \log \frac{p^2_{HCl}}{p_{H_2}} - \frac{9725}{T_R} - 0{,}79 \quad (19)$$

2. für die Bestimmung der Br_2-Tensionen der Metallbromide mit den Konstanten der Gl. (9):

$$\log p_{Br_2} = \log \frac{p^2_{HBr}}{p_{H_2}} - \frac{5460}{T_R} - 0{,}74 \quad (20)$$

3. für die Bestimmung der J_2-Tensionen der Metalljodide mit den Konstanten der Gl. (12):

$$\log p_{J_2} = \log \frac{p^2_{HJ}}{p_{H_2}} - \frac{577}{T_R} - 0{,}85. \quad (21)$$

Die Drucke sind hier in Atm anzugeben. Mit T_R ist diejenige Temperatur im Reaktionsofen 4 gemeint, bei der das Metall bei sinkender Temperatur anläuft, d. h. mit dem Gasgemisch zum Halogenid reagiert. T_R ist zugleich bei dem betreffenden Gasgemisch die höchste Temperatur, bei der das Metallhalogenid bei Gleichgewicht noch unzersetzt erhalten bleibt, sofern diese „Ablaufreaktion" nicht verzögert ist (siehe oben in der Einleitung).

Die allgemeine Gl. (16) ergibt in einem Diagramm mit den Koordinaten $\log p_{Hal_2}$ und $1/T_R$ für jedes konstante Gasgemisch eine mit steigendem $1/T_R$-Wert abfallende Gerade der $\log p_{Hal_2}$-Werte bzw. für verschiedene konstante Mischungsverhältnisse $H_2 : HalH$ für jeden Halogenwasserstoff eine Schar von parallelen Geraden. Die Neigung dieser Geraden zur $1/T_R$-Koordinate wird von der Bildungsenthalpie des betreffenden Halogenwasserstoffs bzw. der Konstante W in Gl. (16) bestimmt. Für die Bromtensionen in den H_2/HBr-Gemischen sind diese Zusammenhänge in Abb. 2 graphisch wiedergegeben.

Die Temperaturabhängigkeit des Dissoziationsdampfdrucks von festen oder flüssigen Verbindungen gemäß der Gleichung:

$$2\,[M] + (Hal_2) \rightleftarrows 2\,[MHal] + W$$

läßt sich in einem mehr oder minder großen Temperaturbereich bekanntlich allgemein formal durch eine lineare Gleichung folgender Art wiedergeben:

$$\log p = -\frac{W^*}{4{,}573 \cdot T} - B. \qquad (22)$$

Ist die Konstante W^* eines Metallhalogenids größer als die entsprechende Konstante W des Halogenwasserstoffs in der Gl. (16), dann fällt die Dissoziationsgerade des Metallhalogenids mit steigendem $1/T_R$-Wert steiler ab als die Geradenschar der Dissoziation des betreffenden Halogenwasserstoffs (vgl. in Abb. 2 die gestrichelten Geraden für *CuBr* und *AgBr*). Dies bedeutet, daß das betreffende Metallhalogenid in einem konstanten $H_2/HalH$-Gemisch bei höheren Temperaturen zum Metall dissoziiert, während das blanke Metall bei tieferen Temperaturen in demselben Gasgemisch anläuft. Bei allen in dieser Arbeit untersuchten Metallhalogeniden war dies der Fall.

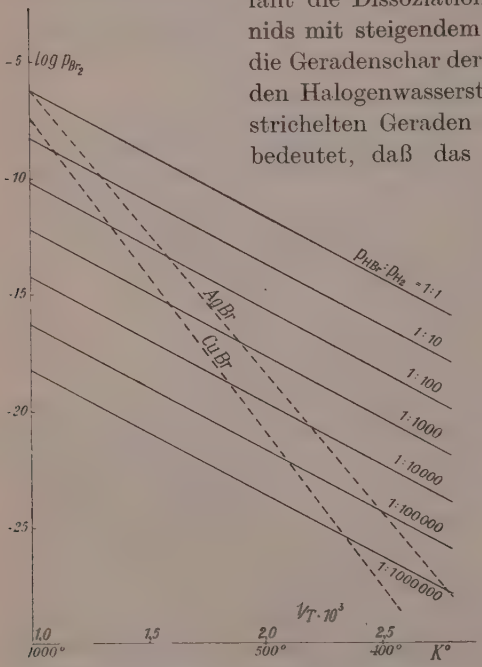


Abb. 2. Br_2-Tensionen von H_2/HBr-Gemischen. ----- Br_2-Tensionen von *AgBr* bzw. *CuBr*.

Wäre dagegen W^* kleiner als W, die Dissoziationsgerade des Metallhalogenids also flacher geneigt als die Geradenschar des Halogenwasserstoffs, so würde das Metall in einem konstanten $H_2/HalH$-Gemisch bei höheren Temperaturen anlaufen, während es bei tieferen Temperaturen im selben Gasgemisch blank bliebe.

Im Sonderfall, daß die Bildungsenthalpien des Halogenwasserstoffs W und des Metallhalogenids W^* (aus gasförmigem Halogen) gerade gleich groß wären, würde die Dissoziationsgerade des Metallhalogenids parallel zu der Geradenschar der Dissoziation des Halogenwasserstoffs verlaufen. Dies hätte zur Folge, daß solch ein Metall-

halogenid und das zugehörige blanke Metall beide in einem bestimmten konstanten $H_2/HalH$-Gemisch bei beliebigen Temperaturen unverändert bleiben würden. Bei den Metallsulfiden lag zufolge der Untersuchung von E. Kordes und B. Rackow dieser seltene und interessante Fall beim Ag bzw. Ag_2S in H_2/H_2S-Atmosphäre vor, weil die Bildungsenthalpie von Ag_2S aus Silbermetall und S_2-Dampf (21,3 kcal) und die von H_2S aus H_2 und S_2-Dampf (20,0 kcal) nahezu übereinstimmten.

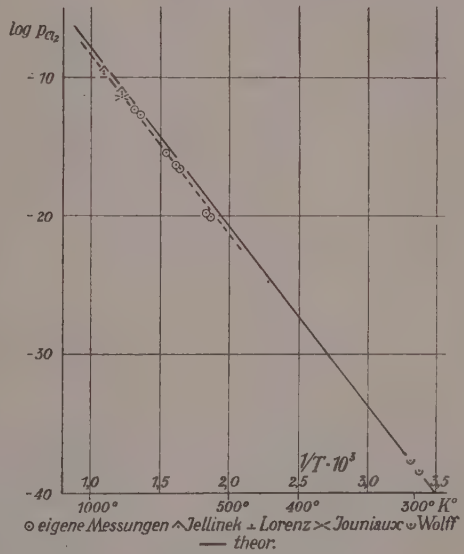


Abb. 3. Cl_2-Tensionen von $AgCl$.

V. Bestimmung der Dissoziationsdampfdrucke der Silberhalogenide.

Die Anlauferscheinung ist bei den Silberhalogeniden bei weitem nicht so gut zu beobachten, wie bei den nachfolgenden Kupferhalogeniden. Die Ursache liegt in der geringen Farbänderung bei der Reaktion, die bei der Bildung der Silberhalogenide vom weißen Silberglanz nur in ein je nach der Art des Halogens weißes bis gelbliches Matt übergeht. Der Farbunterschied vor und nach der Reaktion ist also bei der Bildung der Silberhalogenide wenig deutlich.

1. Cl_2-Tensionen von $AgCl$.

Die Ergebnisse der Anlaufversuche mit Silber in H_2/HCl Gemischen sind in der Tab. 7 und in der Abb. 3 zusammengestellt. In

den beiden ersten Spalten der Tab. 7 ist die aus der chemischen Analyse ermittelte Zusammensetzung des Gasgemisches als $p_{HCl}:p_{H_2}$ bzw. als $\log(p^2_{HCl}:p_{H_2})$ angegeben. Hieraus berechnet sich mit der im

Tabelle 7. Cl_2-Tensionen von $AgCl$ (p in Atm).

$\frac{p_{HCl}}{p_{H_2}}$	$\log\frac{p^2_{HCl}}{p_{H_2}}$	T_R	$1/T_R \cdot 10^3$	$\log p_{Cl_2}$ gef.	W gef. in kcal	Beobachter
0,485	— 0,80	535	1,87	— 19,77	— 31,2	
0,485	— 0,80	545	1,83	— 19,44	— 31,3	
3,529	+ 0,49	608	1,64	— 16,30	— 30,6	
3,529	+ 0,49	618	1,62	— 16,04	— 30,8	eigene Messungen
5,525	+ 0,67	645	1,55	— 15,19	— 30,9	
36,48	+ 1,55	736	1,36	— 12,47	— 30,6	
36,48	+ 1,55	758	1,32	— 12,07	— 30,8	
		813	1,23	— 11,14		JOUNIAUX[19]
		813	1,23	— 11,01		LORENZ, SUCHY
		913	1,09	— 9,48		und CZEPINSKY[20]
		813	1,23	— 10,88		JELLINEK und
		913	1,09	— 9,29		ULOTH[21]
		295,4	3,39	— 38,58		WOLFF[22]
		300	3,33	— 37,88		

Ofen 4 gemessenen Anlauftemperatur T_R nach Gl. (19) der zugehörige Cl_2-Dissoziationsdruck des $AgCl$, der in der drittletzten Spalte als $\log p_{Cl_2}$ angegeben ist. Die in Abb. 3 ausgezogene Gerade wurde nach der Ulichschen Näherungsgleichung (1) berechnet. Hierbei wurden die in der Tab. 8 zusammengestellten thermischen Konstanten der Reaktion:

$$2\,[Ag] + (Cl_2) \rightleftharpoons 2\,[AgCl] + W$$

benutzt.

Ebenso wie in der Arbeit von E. KORDES und B. RACKOW wurden auch hier zur Vereinfachung der Rechnung für C_p die konstanten Molwärmen bei 298° K und in der runden Klammer auf der rechten Seite von Gl. (1) die konstante mittlere Temperatur von 700° K

[19] JOUNIAUX, J. Chim. physique **1** (1908) 615.

[20] R. LORENZ und R. SUCHY, Z. anorg. Chem. **27** (1901) 152.; R. LORENZ und V. CZEPINSKI, Z. anorg. Chem. **19** (1899) 208.

[21] K. JELLINEK und R. ULOTH, l. c.

[22] L. WOLFF, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **20** (1914) 19.

eingesetzt. Der hierdurch entstehende kleine Fehler bei der Berechnung nach der Ulichschen Näherungsgleichung (1) kann hier gegenüber der Meßgenauigkeit vernachlässigt werden. Auch bei den nachfolgenden Systemen wurde hier in derselben Weise verfahren.

Tabelle 8[23].

	$W_{p,\,298}$ in kcal	S_{298} in Cl	$C_{p,\,298}$ in cal/Grad
(Cl_2)	0	53,31	8,08
$[Ag]$	0	10,21	6,09
$[AgCl]$	— 30,15	23,0	12,6

Die kalorischen Werte der Tab. 8 ergeben nach Einsetzen in die Ulichsche Gl. (1):

$$\log p_{Cl_2} = -\frac{2 \times 30150}{4{,}573 \cdot T} + \frac{53{,}31 + (2 \times 10{,}21) - (2 \times 23{,}0)}{4{,}573} + \frac{8{,}08 + (2 \times 6{,}09) - (2 \times 12{,}6)}{4{,}573} \cdot (0{,}0007 \cdot 700 - 0{,}20)$$

oder zusammengezogen:

$$\log p_{Cl_2} = -\frac{60300}{4{,}573 \cdot T} + 5{,}75 = -\frac{13190}{T} + 5{,}75\,. \qquad (23)$$

In der Tab. 7 und in Abb. 3 sind zugleich auch die von anderen Forschern nach anderen Methoden gemessenen Cl_2 Tensionen von $AgCl$ aufgeführt. K. Jellinek und R. Uloth bestimmten ihre beiden Werte, wie bereits erwähnt, durch Ermittlung des Gleichgewichts, das sich beim langsamen Überleiten von H_2 über $AgCl$ gemäß der Reaktionsgleichung:

$$2\,AgCl + H_2 \rightleftharpoons 2\,Ag + 2\,HCl$$

einstellt (Strömungsmethode). Jouniaux wählte dasselbe Gleichgewicht, arbeitete jedoch statisch, indem er in einem geschlossenen Röhrchen $AgCl$ in einer H_2-Atmosphäre auf die Reaktionstemperatur erhitzte, dann schnell abschreckte und das entstandene Gasgemisch analysierte. Bei dieser Methode besteht die Gefahr, daß sich das Gleichgewicht während des Abschreckens schon wieder verändert.

L. Wolff berechnete seine Werte aus Messungen der EMK einer wäßrigen Kette im Bereich der Zimmertemperatur (22,3° und 26,9° C). R. Lorenz und R. Suchy, sowie R. Lorenz und V. Czepinski haben

[23] Zahlenwerte aus H. Staude, l. c.

die EMK von Ketten gemessen, bei denen eine Silberelektrode und eine mit Cl_2-umspülte Kohleelektrode in geschmolzenes $AgCl$ tauchten.

Tabelle 9. Bildungsenthalpie von $AgCl$ gemäß: $[Ag] + {}^1/_2(Cl_2) \rightleftarrows [AgCl] + W$.

	Methode	W in kcal/mol
A. EUCKEN[24]	GIBBS-HELMHOLTZ	— 30,32 bis 30,41
F. ROSSINI[25]	nach II. H.-Satz ber.	— 30,30 ± 0,04
W. A. ROTH und A. BERTRAM[26]	direkt kalorimetr.	— 30,09 ± 0,05
W. A. ROTH[27]	direkt kalorimetr.	— 30,15 ± 0,05
Eigener Wert	Anlaufmethode	— 30,9 ± 0,2
Eigener Wert	aus Cl_2-Tensionen graphisch	— 29,7

Wie aus der Abb. 3 zu erkennen ist, ergeben die von allen Forschern gefundenen Cl_2-Tensionen praktisch eine gemeinsame Gerade, die mit der nach ULICH theoretisch berechneten nahezu zusammenfällt.

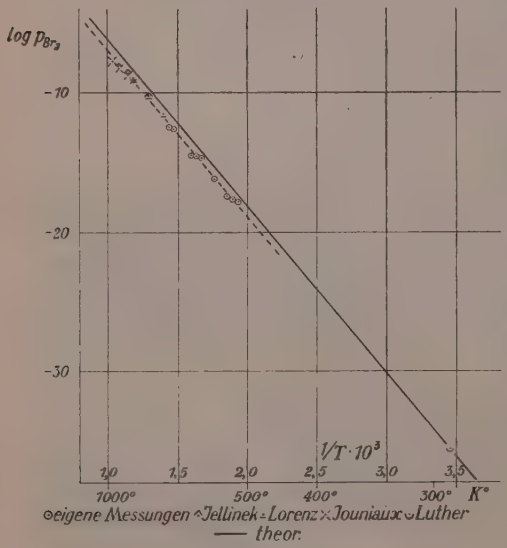


Abb. 4. Br_2-Tensionen von $AgBr$.

Berechnet man aus den hier nach der Anlaufmethode gefundenen Cl_2-Tensionen nach Gl. (1) mit der Konstante 5,75 der Gl. (23) rückwärts die Bildungsenthalpie von $AgCl$, so erhält man die in der vorletzten Spalte der Tab. 7 angegebenen Werte. Diese ergeben als Mittelwert —30,9 ± 0,2 kcal/mol.

Legt man durch sämtliche Meßwerte der Cl_2-Tensionen in Abb. 3 die gestrichelte Gerade, so

[24] A. EUCKEN, K. CLUSIUS und H. WOITINEK, Z. anorg. allg. Chem. **203** (1931) 54.

[25] F. D. ROSSINI, Bur. Standards J. Res. **9** (1932) 679.

[26] W. A. ROTH und A. BERTRAM, zitiert bei LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physik.-Chem. Tabellen Erg.-Bd. IIIc, S. 2759.

[27] A. ROTH, zitiert bei H. STAUDE, l. c.

entspricht ihre Neigung einer Bildungsenthalpie des $AgCl$ von —29,7 kcal.

Wie man aus der Tab. 9 ersieht, stimmen die beiden hier ermittelten Werte der Bildungsenthalpie von AgC durchaus innerhalb der bei dieser Methode zu erwartenden Fehlergrenze mit den Werten der anderen Forscher überein.

2. Br_2-Tensionen von $AgBr$.

Die Ergebnisse der Anlaufbeobachtungen an Silber in H_2/HBr-Gemischen sind in der Tab. 10 und in der Abb. 4 wiedergegeben. Die eigenen Messungen schließen sich recht gut an die von anderen Forschern bei höheren Temperaturen nach anderen Methoden erhaltenen Meßwerte an. Die Messungen von Jellinek und Uloth sind wiederum

Tabelle 10. Br_2-Tensionen von $AgBr$.

$\frac{p_{HBr}}{p_{H_2}}$	$\log \frac{p_{HBr}}{p_{H_2}}$	T_R	$1/T_R \cdot 10^3$	$\log p_{Br_2}$	Beobachter
$5{,}13 \cdot 10^{-4}$	—6,58	518	1,93	—17,86	
$5{,}13 \cdot 10^{-4}$	—6,58	529	1,89	—17,64	
$5{,}13 \cdot 10^{-4}$	—6,58	541	1,85	—17,42	
$1{,}12 \cdot 10^{-3}$	—5,90	572	1,75	—16,19	eigene Messungen
$3{,}3 \cdot 10^{-3}$	—4,96	603	1,66	—14,75	
$3{,}3 \cdot 10^{-3}$	—4,96	616	1,62	—14,56	
$3{,}3 \cdot 10^{-3}$	—4,96	627	1,59	—14,41	
$1{,}23 \cdot 10^{-2}$	—3,82	680	1,47	—12,58	
$1{,}23 \cdot 10^{-2}$	—3,82	697	1,43	—12,39	
		783	1,28	—10,12	
		848	1,18	— 9,23	Jellinek und
		933	1,07	— 8,03	Uloth[28]
		873	1,14	— 8,69	
		928	1,08	— 8,08	Jouniaux[29]
		978	1,02	— 7,59	
		713	1,40	—11,50	
		783	1,28	—10,09	Lorenz und
		848	1,18	— 8,97	Czepinski[30]
		873	1,14	— 8,58	
		291	3,44	—35,65	Luther[31]

[28] K. Jellinek und R. Uloth, l. c.

[29] Jouniaux, l. c.

[30] R. Lorenz und V. Czepinski, l. c.

[31] R. Luther, J. physik. Chem. **30** (1899) 647.

nach der Strömungsmethode, die von JOUNIAUX statisch durchgeführt worden. Den Ergebnissen von LORENZ und CZEPINSKI liegen wieder Messungen der EMK in geschmolzenem $AgBr$ zugrunde, dem Wert von R. LUTHER Messungen der EMK in wäßrigen Lösungen bei Zimmertemperatur. Bei der theoretischen Berechnung der Br_2-Tensionen nach Ulich (ausgezogene Gerade in Abb. 4) wurden die in der Tab. 11 aufgeführten kalorischen Konstanten benutzt.

Tabelle 11[32].

	$W_{p,\,298}$ in kcal	S_{298} in Cl	$C_{p,\,298}$ in cal/Grad
(Br_2)	7,65	58,63	8,62
$[Ag]$	0	10,21	6,09
$[AgBr]$	— 23,7	25,6	12,45

Diese kalorischen Konstanten ergeben, eingesetzt in die Ulichsche Gl. (1)

$$\log p_{Br_2} = -\frac{7650 - 2 \times (-23700)}{4{,}573 \cdot T} + \frac{58{,}63 + (2 \times 10{,}21) - (2 \times 25{,}6)}{4{,}573} + \frac{8{,}62 + (2 \times 6{,}09) - (2 \times 12{,}5)}{4{,}573} \cdot (0{,}0007 \cdot 700 - 0{,}20)$$

oder zusammengefaßt:

$$\log p_{Br_2} = -\frac{55050}{4{,}573 \cdot T} - 5{,}83 = -\frac{12040}{T} - 5{,}83\,.$$

Tabelle 12. Bildungsenthalpie von $AgBr$ gemäß: $[Ag] + {}^1/_2(Br_2) \rightleftharpoons [AgBr] + W$

	Methode	W in kcal
T. J. WEBB[33]	indirekt kalorimetr.	— 23,81
F. L. E. SHIBATA[34]	GIBBS-HELMHOLTZ	— 23,43
H. WOITINEK[35]	GIBBS-HELMHOLTZ	— 23,80
W. A. ROTH und A. BERTRAM[36]	direkt kalorimetr.	— 23,70 ± 0,06
Eigener Wert	aus Br_2-Tensionen graphisch	— 23,6

[32] Zahlenwerte aus H. STAUDE, l. c.

[33] T. J. WEBB, J. physik. Chem. **29** (1925) 827.

[34] F. L. E. SHIBATA und T. TAKETA, J. Sci. Hiroshima Univ., Ser. A **2** (1932) 243.

[35] H. WOITINEK, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **38** (1932) 359.

[36] W. A. ROTH und A. BERTRAM, l. c.

Die nach Ulich theoretisch berechneten Br_2-Tensionen von $AgBr$ sind durchweg merklich höher als die gemessenen Werte (vgl. Abb. 4). Es ist anzunehmen, daß die bei der Berechnung benutzten kalorischen Konstanten, am ehesten dürfte dies bei den Normalentropien der Fall sein, nicht ganz zutreffen.

Die Neigung der durch die gemessenen Werte in der Abb. 4 hindurchgelegten gestrichelten Geraden ergibt für die Bildungsenthalpie von $AgBr$ etwa — 23,6 kcal/mol. In der Tab. 12 sind die von verschiedenen Forschern ermittelten Werte der Bildungsenthalpie von $AgBr$ einander gegenübergestellt.

3. J_2-Tensionen von AgJ.

Wie aus der Tab. 13 und der Abb. 5 zu erkennen ist, setzen die eigenen Messungen die von anderen Forschern bei höheren Temperaturen ermittelten J_2-Tensionen recht gut nach tieferen Temperaturen fort. Die hier bei 641°, 676° und 685° K erhaltenen Werte sind recht ungenau, da sich das sehr kleine Verhältnis von $HJ : H_2$ im Gasgemisch nicht mehr genügend genau analytisch bestimmen ließ.

Tabelle 13. J_2-Tensionen von AgJ.

$\frac{p_{HJ}}{p_{H_2}}$	$\log \frac{p^2_{HJ}}{p_{H_2}}$	T_R	$1/T_R \cdot 10^3$	$\log p_{J_2}$ gef.	Beobachter
$3{,}5 \cdot 10^{-5}$	— 8,92	641	1,56	— 10,67	
$9{,}3 \cdot 10^{-5}$	— 8,06	676	1,48	— 9,76	
$9{,}3 \cdot 10^{-5}$	— 8,06	685	1,46	— 9,75	eigene Messungen
$1{,}35 \cdot 10^{-3}$	— 5,74	800	1,25	— 7,31	
$2{,}1 \cdot 10^{-3}$	— 5,36	830	1,20	— 6,91	
$2{,}1 \cdot 10^{-3}$	— 5,36	848	1,18	— 6,89	
		593	1,69	— 10,52	
		683	1,46	— 8,55	
		773	1,29	— 7,19	Lorenz und
		893	1,12	— 5,93	Czepinski[37]
		973	1,03	— 5,27	
		1033	0,97	— 4,74	
		973	1,03	— 5,37	Jellinek und
		1033	0,97	— 5,02	Uloth[38]
		292	3,42	— 27,17	Gerth[39]

[37] R. Lorenz und V. Czepinski, l. c.

[38] K. Jellinek und R. Uloth, l. c.

[39] O. Gerth, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 27 (1921) 290.

Die von LORENZ und CZEPINSKI aus Messungen der EMK in geschmolzenem AgJ erhaltenen Werte stimmen bei höheren Temperaturen mit den von JELLINEK und ULOTH nach der Strömungsmethode erhaltenen J_2-Tensionen gut überein. Dagegen sind die von LORENZ und CZEPINSKI bei etwas tieferen Temperaturen gefundenen J_2-Tensionen von AgJ offenbar deutlich zu hoch. Die durch die Meßwerte von LORENZ und CZEPINSKI hindurchgelegte Gerade würde daher für AgJ auch eine viel zu geringe Bildungsenthalpie ergeben.

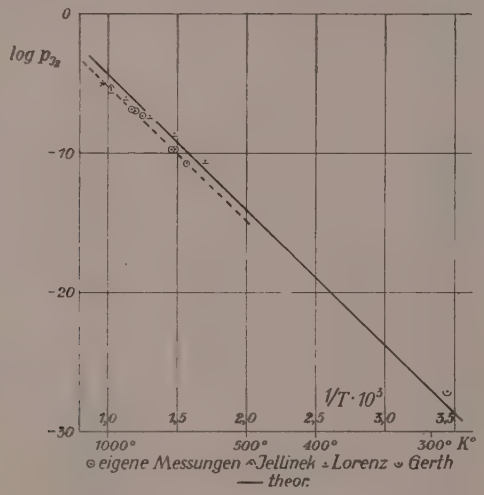


Abb. 5. J_2-Tensionen von AgJ.

Der von O. GERTH bei Zimmertemperatur gefundene Wert wurde aus Messungen der EMK wäßriger Lösungen erhalten.

Bei der theoretischen Berechnung der J_2-Tensionen nach ULICH wurden die in der Tab. 14 aufgeführten kalorischen Konstanten verwendet. Sie ergeben, eingesetzt in die Gl. (1) schließlich:

$$\log p_{J_2} = -\frac{45580}{4{,}573 \cdot T} + 5{,}70 = -\frac{9960}{T} + 5{,}70\,. \qquad (25)$$

Die nach der Ulichschen Näherungsgleichung (25) berechneten J_2-Tensionen ergeben eine Gerade, die ebenso wie vorhin beim $AgBr$ etwas oberhalb der Meßwerte liegt (vgl. Abb. 5). Nur der von Gerth bei Zimmertemperatur elektrochemisch erhaltene Wert liegt deutlich oberhalb der theoretischen Geraden und dürfte wohl etwas zu hoch sein.

Die in der Abb. 5 gestrichelte Gerade würde durch die von JELLINEK und ULOTH sowie in der vorliegenden Arbeit auf direktem Wege bestimmten Meßwerte der J_2-Tensionen von AgJ hindurchgelegt. Die Neigung dieser gestrichelten Geraden liefert für die Bildungsenthalpie von AgJ einen Wert von etwa —15,1 kcal.

Tabelle 14[40].

	$W_{p,\,298}$ in kcal	S_{298} in Cl	$C_{p,\,298}$ in cal/Grad
(J_2)	14,9	62,3	9,00
$[Ag]$	0	10,21	6,09
$[AgJ]$	— 15,34	27,6	13,0

In der Tab. 15 sind die von verschiedenen Forschern gefundenen Bildungsenthalpien von AgJ zusammengestellt. Die hier aus den J_2-Tensionen graphisch ermittelte Bildungsenthalpie von —15,1 kcal stimmt sehr gut mit den übrigen Werten überein.

Tabelle 15. Bildungsenthalpie von AgJ gemäß: $[Ag] + {}^1/_2(J_2) \rightleftarrows [AgJ] + W$

	Methode	W in kcal
H. BRAUNE[41]	indirekt kalorimetr.	— 15,10
H. S. TAYLOR[42]	aus EMK ber.	— 15,15
C. KRAMER[43]	aus EMK ber.	— 15,18
O. GERTH[44]	aus EMK ber.	— 15,16
W. A. ROTH und A. BERTRAM[45]	direkt kalorimetr.	— 15,34 ± 0,03
eigener Wert	aus J_2-Tensionen graphisch	— 15,1

VI. Bestimmung der Dissoziationsdampfdrucke der Kupfer I-Halogenide.

Die Anlauferscheinungen waren beim Kupfer sowohl im H_2/HCl als auch im H_2/HBr-Gemisch gut zu beobachten. Im H_2/HJ-Gasgemisch traten dagegen besondere Schwierigkeiten auf, die weiter unten beim CuJ näher besprochen werden sollen.

[40] Zahlenwerte aus H. STAUDE, l. c.

[41] H. BRAUNE und F. KOREF, Z. anorg. Chem. 87 (1914) 186.

[42] H. S. TAYLOR, J. Amer. chem. Soc. 38 (1916) 2295.

[43] C. KRAMER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 26 (1920) 97.

[44] O. GERTH, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 27 (1921) 287.

[45] A. W. ROTH und A. BERTRAM, l. c.

Das Charakteristische bei allen Kupfer I-Halogeniden war, daß oberhalb etwa 300 bis 350° C kein Anlaufen des Kupferbleches mehr zu beobachten war. Statt dessen bildete sich gegenüber dem Metallstreifen an der Wand des Glasrohres ein feiner roter Beschlag von metallischem Kupfer. Diese Erscheinung ist wohl in der Weise zu deuten, daß das primär gebildete Kupfer I-Halogenid infolge seines bei

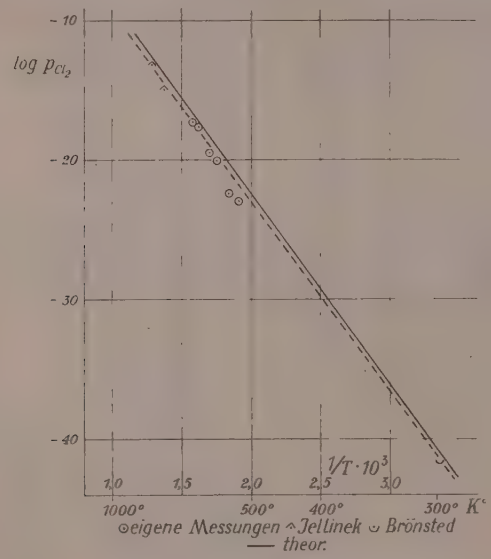


Abb. 6. Cl_2-Tensionen von *CuCl*.

diesen Temperaturen bereits recht hohen Eigendampfdruckes wegsublimiert und an der Glaswand zu metallischem Kupfer dissoziiert. Der Temperaturbereich, innerhalb dessen die Anlaufmethode zur Bestimmung von Dissoziationsdrucken von Kupfer I-Halogeniden verwendet werden kann, ist daher begrenzt: nach höheren Temperaturen hin durch den zunehmenden Sublimationsdampfdruck der undissoziierten Moleküle, nach tieferen Temperaturen zu durch die schließlich zu gering werdende Reaktionsgeschwindigkeit und die zur quantitativen analytischen Bestimmung zu klein werdende Konzentration des Halogenwasserstoffs im $H_2/HalH$-Gemisch.

1. Cl_2-Tensionen von *CuCl*.

Die Ergebnisse der Anlaufmethode mit Kupfer in H_2/HCl-Gemischen sind in der Tab. 16 und in der Abb. 6 enthalten. Zugleich sind hier

auch zwei nach der Strömungsmethode von JELLINEK und ULOTH erhaltene Werte, sowie ein bei Zimmertemperatur aus Messungen der EMK in wäßrigen Lösungen gewonnener Wert von BRÖNSTED angegeben.

Tabelle 16. Cl_2-Tensionen von $CuCl$.

$\frac{p_{HCl}}{p_{H_2}}$	$\log \frac{p^2_{HCl}}{p_{H_2}}$	T_R	$1/T_R \cdot 10^3$	$\log p_{Cl_2}$ gef.	Beobachter
$1{,}9 \cdot 10^{-2}$	— 3,44	521	1,92	— 22,92	
$1{,}9 \cdot 10^{-2}$	— 3,44	536	1,87	— 22,40	
$9{,}5 \cdot 10^{-2}$	— 2,08	565	1,77	— 20,10	eigene Messungen
$9{,}5 \cdot 10^{-2}$	— 2,08	583	1,71	— 19,56	
$7{,}41 \cdot 10^{-1}$	— 1,00	614	1,63	— 17,62	
$7{,}41 \cdot 10^{-1}$	— 1,00	627	1,59	— 17,31	
		720	1,39	— 14,97	JELLINEK und
		773	1,29	— 13,15	ULOTH[46]
		298	3,36	— 41,6	BRÖNSTED[47]

Die bei der theoretischen Berechnung nach ULICH benutzten kalorischen Konstanten sind in der Tab. 17 aufgeführt.

Tabelle 17[48].

	$W_{p,\,298}$ in kcal	S_{298} in Cl	$C_{p,\,298}$ in cal/Grad
(Cl_2)	0	53,31	8,08
$[Cu]$	0	7,96	5,85
$[CuCl]$	— 32,1	21,0	(12,6 ?)

Da in der Literatur kein C_p-Wert von $CuCl$ zu finden war, wurde statt dessen der C_p-Wert von $AgCl$ (12,6) übernommen. Hierdurch dürfte kein zu großer Fehler entstehen, weil sich auch der C_p-Wert des CuJ (12,95) von dem des AgJ (13,0) kaum unterscheidet, und ebenso auch die Molwärmen von $AgBr$ (12,45) und $AgCl$ (12,6) derjenigen von AgJ (13,0) sehr ähnlich sind.

Die in der Tab. 17 enthaltenen Konstanten ergeben nach ULICH für die Dissoziation von $CuCl$:

$$\log p_{Cl_2} = -\frac{14040}{T} + 5{,}61\,. \qquad (26)$$

[46] K. JELLINEK und R. ULOTH, l. c.

[47] J. N. BRÖNSTED, Z. physik. Chem. **80** (1912) 206.

[48] Zahlenwerte aus H. STAUDE, l. c.

Die zugehörige Gerade (in Abb. 6 ausgezogen) liegt auch beim *CuCl* etwas oberhalb der gemessenen Werte.

Tabelle 18. Bildungsenthalpie von *CuCl* gemäß: $[Cu] + {}^1/_2(Cl_2) \rightleftarrows [CuCl] + W$.

	Methode	W in kcal
M. WATANABE[49]	aus Gleichgew. ber.	— 32,5
H. v. WARTENBERG[50]	indirekt kalorimetr.	— 32,1 ± 0,04
H. ULICH[51]		— 32,1 ± 0,04
Eigener Wert	aus Cl_2-Tensionen graphisch	— 31,3

Die in Abb. 6 durch sämtliche gemessenen Punkte hindurchgelegte gestrichelte Gerade ergibt für die Bildungsenthalpie von *CuCl* etwa —31,3 kcal.

Die von verschiedenen Forschern ermittelten Werte für die Bildungsenthalpie von *CuCl* sind in der Tab. 18 zusammengestellt.

Tabelle 19. Br_2-Tensionen von *CuBr*.

p_{HBr}/p_{H_2}	$\log p^2_{HBr}/p_{H_2}$	T_R	$1/T_R \cdot 10^3$	$\log p_{Br_2}$ gef.	Beobachter
$4{,}8 \cdot 10^{-5}$	— 8,64	465	2,15	— 21,12	eigene Messungen
$7{,}25 \cdot 10^{-5}$	— 8,28	499	2,00	— 19,96	
$2{,}0 \cdot 10^{-4}$	— 7,40	521	1,92	— 18,63	
$2{,}0 \cdot 10^{-4}$	— 7,40	525	1,90	— 18,54	
$6{,}1 \cdot 10^{-4}$	— 6,43	572	1,75	— 16,72	
$6{,}1 \cdot 10^{-4}$	— 6,43	583	1,71	— 16,53	
		758	1,32	— 11,08	
		823	1,21	— 9,91	JELLINEK und
		928	1,08	— 8,50	ULOTH[52]
		291	3,44	— 34,19	BODLÄNDER und STORBECK[53]

[49] M. WATANABE, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. 22 (1933) 432.

[50] H. v. WARTENBERG und H. WERTH, Z. physik. Chem., Abt. A 151 (1930) 109.

[51] H. ULICH, SCHWARZ und CRUSE (1937), zitiert bei H. STAUDE, l. c.

[52] K. JELLINEK und R. ULOTH, l. c.

[53] G. BODLÄNDER und O. STORBECK, Z. anorg. Chem. 31 (1902) 1 u. 458.

2. Br_2-Tensionen von *CuBr*.

Die nach der Anlaufmethode erhaltenen Br_2-Tensionen von *CuBr* und die von JELLINEK und ULOTH nach der Strömungsmethode gefundenen Werte (Tab. 19) ergeben die in der Abb. 7 gestrichelt dargestellte Gerade. Die gemessenen Werte liegen merklich oberhalb der

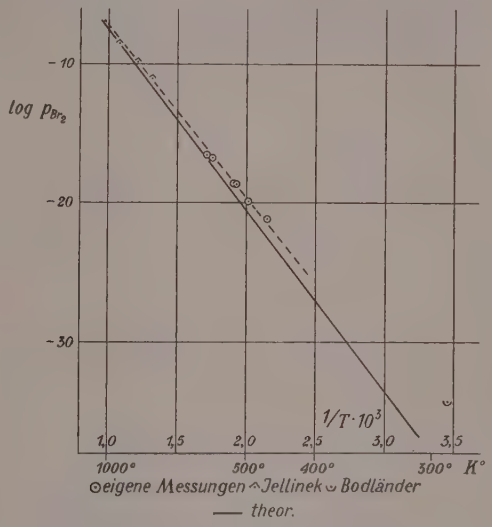


Abb. 7. Br_2-Tensionen von *CuBr*.

nach ULICH theoretisch berechneten Geraden (in Abb. 7 ausgezogen). Für die Berechnung nach ULICH dienten die in der Tab. 20 angegebenen kalorischen Konstanten. Da auch beim *CuBr* keine Angaben über die Molwärme in der Literatur zu finden waren, wurde hier ebenfalls näherungsweise der C_p-Wert von *AgBr* eingesetzt (12,4).

Tabelle 20[54].

	$W_{p,\,298}$ in kcal	S_{298} in *Cl*	C_{298} in cal/Grad
(Br_2)	7,65	58,63	8,62
[*Cu*]	0	7,96	5,85
[*CuBr*]	— 26,7	23	(12,4 ?)

[54] Zahlenwerte aus H. STAUDE, l. c.

Die in der Tab. 20 enthaltenen Konstanten ergeben, eingesetzt in die Gl. (1), folgende Temperaturabhängigkeit der Br_2-Tensionen von $CuBr$:

$$\log p_{Br_2} = -\frac{13350}{T} + 5{,}95\,. \qquad (27)$$

Der von G. BODLÄNDER und O. STORBECK aus Messungen der EMK an wäßrigen Lösungen bei Zimmertemperatur ermittelte Wert der Br_2-Tension von $CuBr$ ist offenbar erheblich zu hoch.

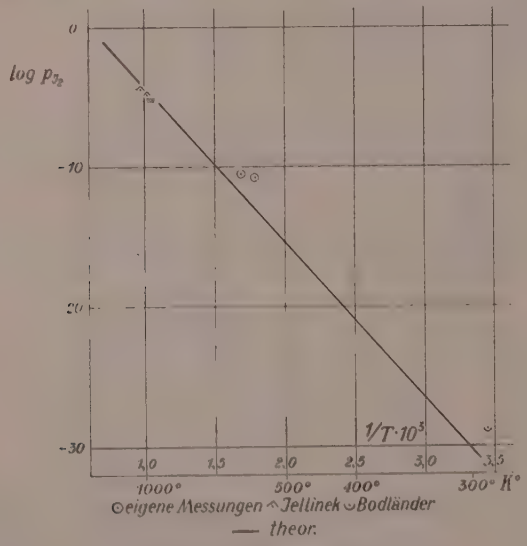


Abb. 8. J_2-Tensionen von CuJ.

Die durch die Meßpunkte in der Abb. 7 hindurchgelegte gestrichelte Gerade ergibt für die Bildungsenthalpie von $CuBr$ gemäß der Reaktionsgleichung:

$$[Cu] + 1/2\,(Br_2) \rightleftarrows [CuBr] + W$$

einen Wert von — 25,0 kcal, während F. R. BICHOWSKY und F. D. ROSSINI[55] —26,7 kcal fanden.

Beim $CuBr$ konnte die Anlauferscheinung trotz der bei dieser tiefen Temperatur schon sehr geringen Reaktionsgeschwindigkeit noch bis zu 465° K = 192° C herab recht gut beobachtet werden.

[55] F. R. BICHOWSKY und F. D. ROSSINI, Thermochemistry of Chemical Substances, zitiert bei H. STAUDE, l. c.

3. J_2-Tensionen von *CuJ*.

Bei den Messungen an Kupfer in H_2/HJ-Gemischen traten die Grenzen der Anlaufmethode besonders klar zutage. Nach höheren Temperaturen wurde die Anwendung dieser Methode durch den bereits erheblichen Sublimationsdampfdruck von *CuJ* unmöglich gemacht, nach tieferen Temperaturen zu durch das immer kleiner werdende Konzentrationsverhältnis $HJ : H_2$, das schließlich unter eine analytisch erfaßbare HJ-Konzentration gelangte.

Tabelle 21. J_2-Tensionen von *CuJ*.

$\frac{p_{HJ}}{p_{H_2}}$	$\log \frac{p^2_{HJ}}{p_{H_2}}$	T_R	$1/T_R \cdot 10^3$	$\log p_{J_2}$ gef.	Beobachter
$4 \cdot 10^{-5}$	— 8,76	562	1,78	— 10,64	eigene Messungen
$4 \cdot 10^{-5}$	— 8,76	594	1,68	— 10,58	
		948	1,05	— 5,18	
		988	1,01	— 4,69	Jellinek und
		1038	0,96	— 4,37	Uloth[56]
		290	3,45	— 28,74	Bodländer und
					Storbeck[57]

In der Tab. 21 und in der Abb. 8 sind die Ergebnisse der bei zwei Temperaturen durchgeführten Anlaufversuche neben Messungen von Jellinek und Uloth (Strömungsmethode) und von Bodländer und Storbeck (elektrochemisch bei Zimmertemperatur) aufgeführt.

Tabelle 22[58].

	$W_{p,\,298}$ in kcal	S_{298} in *Cl*	$C_{p,\,298}$ in cal/Grad
(J_2)	14,9	62,3	9,0
$[Cu]$	0	7,96	5,85
$[CuJ]$	— 17,8	23,1	12,95

Die in der Abb. 8 ausgezogene Gerade wurde nach Ulich berechnet. Die hierfür erforderlichen kalorischen Werte sind in der Tab. 22 enthalten. Sie ergeben, eingesetzt in Gl. (1):

$$\log p_{J_2} = -\frac{11040}{T} + 6{,}72\,. \qquad (27)$$

[56] K. Jellinek und R. Uloth, l. c.
[57] G. Bodländer und O. Storbeck, l. c.
[58] Zahlenwerte aus H. Staude, l. c.

Die bei *CuJ* nach der Anlaufmethode gewonnenen Werte der J_2-Tension dürften aus den oben angeführten Gründen sehr ungenau sein. Die drei Meßwerte von Jellinek und Uloth liegen sehr nahe an der theoretisch Geraden, während der von Bodländer und Storbeck elektrochemisch gewonnene Wert ebenso wie vorhin beim *CuBr* erheblich oberhalb der theoretischen Geraden liegt.

Zusammenfassung.

Die Erfahrungen dieser Arbeit und der vorangegangenen von E. Kordes und B. Rackow haben ergeben, daß die Anlaufmethode bei zahlreichen Metallverbindungen sehr wohl geeignet ist, Dissoziationsdampfdrucke bis zu erheblich tieferen Temperaturen herab zu bestimmen, als es nach den anderen direkten Meßmethoden bisher möglich war. In der vorliegenden Arbeit konnten noch Dissoziationsdrucke bis zu $10^{-21,1}$ Atm von *CuBr* (bei 192° C) und $10^{-22,9}$ Atm von *CuCl* (bei 248° C) herab angenähert gemessen werden.

Die vorliegende Untersuchung wurde 1951/52 im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Jena durchgeführt.

Mineralogisches Institut der Universität Bonn.

Zur Ausbildung der elektrochemischen Doppelschicht an Gleichgewichtselektroden[1].

Von

H. J. Oel und **H. Strehlow.**

(Mit 5 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 27. 11. 53.)

Eine Metallelektrode befindet sich in einer Elektrolytlösung mit metalleigenen Ionen oder mit einem potentialbestimmenden Redoxsystem im elektrochemischen Gleichgewicht, beispielsweise eine Silberelektrode in einer $AgNO_3$-Lösung. Über ein Strommeßinstrument ist mit dieser Elektrode eine zweite aus demselben Metall verbunden. Wird die zweite Elektrode nun in die Lösung eingetaucht, so wird ein Stromstoß durch das Meßinstrument angezeigt. Bei großer $AgNO_3$-Konzentration fließt der Strom von der ersten zur zweiten Elektrode, bei sehr kleiner Konzentration (oder bei Aktivitätsverminderung durch Komplexbildung) fließt der Strom in der umgekehrten Richtung. Wenn die ruhende Elektrode ein Potential von + 0,475 Volt gegen die Normalwasserstoffelektrode aufweist (Billiter-Potential), fließt beim Eintauchen kein Strom. Dieser Potentialwert für den Strom Null beim Tauchversuch ist unabhängig von:

1. der Art des Metalles,
2. der Art der potentialbestimmenden Ionen (metalleigenen oder Elektronen von Redoxsystemen),
3. von der Art der Komplexbildner,
4. von anwesenden kapillaraktiven Substanzen.

Es wird eine indirekte Methode entwickelt, mit der auch für Kupfer und Wismut das direkt nicht zugängliche Billiter-Potential gemessen werden kann. Auch für diese Metalle wird im Rahmen des Meßfehlers die Unabhängigkeit des Billiter-Potentials vom Metall bestätigt.

1. Einleitung.

Nachdem Nernst 1889 die Theorie der galvanischen Zelle entwickelt hatte, wurde von verschiedenen Autoren versucht, eine Elektrode zu finden, für die Abscheidungsdruck und Lösungsdruck gleich ist und der man danach das Einzelelektrodenpotential Null zuordnen

[1] H. J. Oel und H. Strehlow, Naturwissenschaften **39** (1952) 478.

könnte. Zwei verschiedene Gruppen von Experimenten wurden zur Realisation einer derartigen Elektrode vorgeschlagen. Einmal glaubte man, der bis zum elektrokapillaren Maximum polarisierten Quecksilberelektrode das absolute Potential Null zuschreiben zu müssen. (Nach neueren Messungen hat eine solche Elektrode gegen eine Normalwasserstoffelektrode ein Potential von — 0,191 Volt[2].) Andererseits wurden von J. Billiter[3] ganz andersartige Versuche beschrieben, wonach eine Metallelektrode dann keine elektrochemische Doppelschicht aufbaut, wenn das Metall in der betreffenden Elektrolytlösung gegen die Normalwasserstoffelektrode eine Spannung von etwa + 0,4 bis + 0,5 Volt aufweist.

Seit den zwanziger Jahren setzte sich aber mehr und mehr die Ansicht durch, daß an den sogenannten „Nullelektroden" die elektrische Potentialdifferenz wegen orientierter Dipolschichten nicht Null sein müsse. Nachdem Guggenheim[4] 1929 noch auf die Schwierigkeiten aufmerksam machte, die der Definition einer elektrischen Potentialdifferenz zwischen zwei Punkten in verschiedenen Medien im Wege stehen, wurden nur noch vereinzelte Versuche unternommen, experimentell den absoluten Nullpunkt der Spannungsreihe festzulegen. Die kapillarelektrischen Erscheinungen als solche wurden aber von vielen Forschern weiter untersucht. Dabei konnten wertvolle Erkenntnisse z. B. über Elektrodenkapazitäten, spezifische Adsorption und über den Ladungszustand der Elektroden gewonnen werden. Ungünstiger lagen die Verhältnisse für die Experimente, wie sie Billiter erstmalig durchführte. Da diese Versuche eigentlich immer nur im Hinblick auf das absolute Nullpotential gemacht und interpretiert worden sind, konnte es nicht zu einem rechten Verständnis dieser Erscheinungen kommen.

In der vorliegenden Arbeit sollen einige Experimente beschrieben werden, die vielleicht geeignet sind, zur Klärung des Fragenkomplexes beizutragen. In einer weiteren Abhandlung soll dann versucht werden, das gesamte bisher vorliegende experimentelle Material unter einem gemeinsamen Gesichtspunkt zu verstehen und vor allem den Unterschied und scheinbaren Gegensatz zwischen der Billiterschen Elektrode

---

[2] D. C. Grahame, E. M. Coffin, J. I. Cummings und M. A. Poth, J. Amer. chem. Soc. **74** (1952) 1207.

[3] Zusammengefaßt dargestellt bei: J. Billiter, Trans. electrochem. Soc. **57** (1930) 351; E. Abel, Österr. Chemiker-Ztg. **51** (1950) 217.

[4] E. A. Guggenheim, J. physic. Chem. **33** (1929) 842.

und der bis zum elektrokapillaren Maximum polarisierten Quecksilberelektrode (Lippmann-Elektrode) zu erklären.

2. Prinzip und Deutung des Elektrodentauschversuches.

Die Versuche, die zum Billiterschen Potential führen, lassen sich in zwei Gruppen einteilen, erstens elektrokinetische Experimente und zweitens Messungen der Ströme, die zum Aufbau einer neugebildeten elektrochemischen Doppelschicht führen. Unsere Messungen gehören zur zweiten Gruppe, die einen direkteren Zugang zum Verständnis der in Frage stehenden Phänomene bietet.

In Anlehnung an neuere Versuche von Patrick und Littler[5] wurde eine Meßanordnung aufgebaut, deren Prinzip am folgenden konkreten Fall erörtert sei. In einem Gefäß, das mit einer verdünnten $AgNO_3$-Lösung gefüllt ist, befindet sich eine großflächige Silberelektrode. Mit dieser Elektrode ist über ein empfindliches Galvanometer eine kleinere Silberelektrode leitend verbunden, die sich zunächst noch nicht in der Lösung befindet. Taucht man nun die kleine Elektrode ein, so beobachtet man am Meßinstrument einen Stromstoß, der in charakteristischer Weise nach Größe und Vorzeichen von der Konzentration des $AgNO_3$ in der Lösung abhängt. Bei einer hohen Konzentration fließt der positive Strom von der großen Elektrode über das Galvanometer auf die kleine. Bei sehr geringen Konzentrationen hat der Strom das umgekehrte Vorzeichen, während bei einer Konzentration zwischen 10^{-5} und 10^{-6} normal $AgNO_3$ beim Eintauchen kein Stromstoß beobachtet wird. Die Silberelektrode hat in einer solchen Lösung ein Potential gegen die Normalwasserstoffelektrode von + 0,475 Volt. Wie hat man sich nun das Zustandekommen des Stromstoßes beim Tauchversuch vorzustellen?

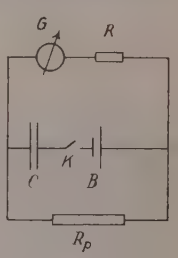


Abb. 1.

Es sei angenommen, daß die Ag^+-Ionenaktivität so groß ist, daß sich aus der Lösung Ag^+-Ionen auf der großen Elektrode abgeschieden haben. Wenn nun die kleine Elektrode eingetaucht wird, muß auf ihr die gleiche Ladungsdichte erzeugt werden, damit auch sie im elektrochemischen Gleichgewicht mit der Lösung ist. Es sind hier zwei Grenzfälle für den Aufbau der Doppelschicht denkbar, die an dem nebenstehenden Ersatzschaltbild erläutert werden sollen. Die Elektrode sei

[5] W. A. Patrick und C. L. Littler, J. physic. Chem. 54 (1950) 1016.

symbolisiert durch den Kondensator C mit dem Verlustwiderstand R_p, der dem Polarisationswiderstand der Elektrode entspricht. Die Spannung der Batterie B stellt die chemischen Energien dar, die die Ursache für den Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht sind. Der gesamte Widerstand des äußeren Stromkreises einschließlich des Elektrolytwiderstandes sei R. G ist das Meßinstrument. (Die große Kapazität C' und der kleine Verlustwiderstand R'_p der Gegenelektrode können in diesem Ersatzschaltbild vernachlässigt werden, wenn die Ruheelektrode sehr viel größer als die Tauchelektrode ist.) Das Eintauchen der Elektrode entspricht im Ersatzschaltbild dem Schließen des Kontaktes K. Wenn R sehr viel größer ist als R_p, fließt der Aufladestrom der Doppelschicht praktisch nur über R_p und das Meßinstrument schlägt nicht aus. Ist dagegen $R_p \gg R$, so erfolgt fast die ganze Aufladung über den Außenstromkreis. Dieser Fall liegt bei unserer Anordnung vor. Um die Rolle der großen Gegenelektrode klar herauszuarbeiten, sei der Vorgang nochmals an dem folgenden Schema auseinandergesetzt. Diese Darstellung ist der ersten äquivalent.

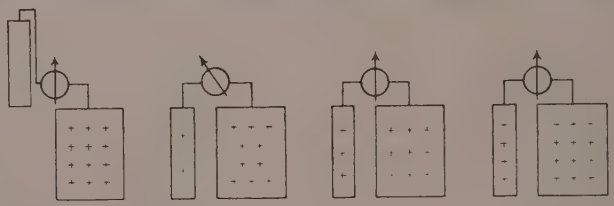


Abb. 2.

Die kleine Elektrode habe die Fläche 1 cm² und die große 3 cm². Im Gleichgewicht seien auf der großen Elektrode 12 Ladungen. Die kleine Elektrode wird eingetaucht, und es beginnen von der kleinen zur großen Elektronen zu fließen. Wenn die kleine Elektrode 3 positive und die große nur noch 9 positive Ladungen hat, ist die Ladungsdichte gleich und der Stromfluß hört auf. Beide Elektroden sind aber jetzt noch nicht im Gleichgewicht. Es scheiden sich aus der Lösung noch eine Ladung auf der kleinen und drei Ladungen auf der großen ab, was ohne äußeren Stromfluß vor sich geht.

Man ersieht, daß praktisch die ganze Doppelschichtbelegung über das Galvanometer fließt, wenn zwei Voraussetzungen erfüllt sind. Erstens muß $R_p \gg R$ sein und zweitens muß die Fläche der großen Elektrode sehr groß gegen die der kleinen sein. Daß diese Auffassung

des Elektrodentauschversuches richtig ist, wurde durch das beobachtete Vorzeichen des Stromes sowie durch eine Variation des Widerstandsverhältnisses R/R_p und des Flächenverhältnisses der beiden Elektroden verifiziert. Für das Verhältnis der über das Meßinstrument geflossenen Elektrizitätsmenge Q_G zur gesamten Doppelschichtladung Q ergibt sich bei Veränderung des Außenwiderstandes R (wobei die Gegenelektrode sehr groß gegen die Tauchelektrode sei):

$$\frac{Q_G}{Q} = \frac{R_p}{R_p + R}. \tag{1}$$

Wenn andererseits das Verhältnis f/F (wahre Oberfläche f der kleinen Elektrode zur wahren Oberfläche F der großen Elektrode) nicht mehr sehr klein ist, gilt:

$$\frac{Q_G}{Q} = \frac{F}{F + f}. \tag{2}$$

Diese beiden Gleichungen konnten von uns experimentell bestätigt werden. (Vgl. auch Bennewitz und Bigalke[6].) Es ist allerdings zu bemerken, daß der Meßfehler recht erheblich ist, da f und F sehr stark von der Vorbehandlung der Elektrode abhängen. Für die integralen Elektrodenkapazitäten gewinnt man aus den Tauchversuchen $C = \frac{Q}{(E - 0{,}45)\, f}$ von der Größenordnung $15 - 150\ \mu\text{F/cm}^2$ geometrischer Oberfläche, wie man es für eine Nernstsche Doppelschicht erwarten kann. Natürlich geht die oben erwähnte Unsicherheit für die Größe f in diese Messungen voll ein.

3. Experimenteller Teil.

a) Versuchsbedingungen.

Von Patrick und Littler[5] wurde die Messung des Billiter-Potentials in einer ähnlichen Anordnung, wie sie in Abschnitt 2 kurz beschrieben wurde, allerdings mit einem spannungsempfindlichen Meßinstrument durchgeführt. Das bietet den Vorteil einer besseren Unabhängigkeit von unvermeidlichen Asymmetriepotentialen der beiden Elektroden. Dafür ist unsere Anordnung empfindlicher und außerdem kann die Ladungsmenge Q bestimmt werden, was für eine indirekte Messung des Billiter-Potentials an unedleren Metallen ausgenutzt werden soll. Patrick und Littler fanden für die Metalle Silber, Gold und Platin ein Billiter-Potential von $+ 0{,}47 \pm 0{,}01$ Volt gegen die Normalwasserstoffelektrode in Übereinstimmung mit älteren Autoren.

[6] K. Bennewitz und I. Bigalke, Z. physik. Chem., Abt. A 154 (1931) 113.

Für eine theoretische Deutung ist es nun von Wichtigkeit, diese Übereinstimmung des Billiter-Potentials an möglichst vielen Metallen und unter möglichst variierten Bedingungen zu bestätigen. Besonders interessierte uns das Quecksilber, für das keine experimentell einwandfreien Bestimmungen des Billiter-Potentials vorliegen, obwohl hier ein Vergleich mit der zum elektrokapillaren Maximum polarisierten Elektrode naheliegend ist.

Damit die Elektrodentauchversuche reproduzierbare und scharfe Ergebnisse liefern, muß das Elektrodenpotential hinreichend gut definiert sein. Einerseits muß die Lösung genügend konzentriert an potentialbestimmenden Ionen sein, andererseits müssen die beiden Elektroden eine gleichartige Oberflächenstruktur besitzen, damit die Lösungstension möglichst genau gleich ist. Verschieden vorbehandelte Elektroden zeigen auch nach dem Abklingen des eigentlichen Tauchstromes ($\sim$ 1 sec) ein Asymmetriepotential, das zu einem Strom Veranlassung gibt, der sehr langsam abklingt. Dieser Effekt bestimmt die Genauigkeit bei der Messung des Billiter-Potentials an Edelmetallelektroden. Zur Verkleinerung des Asymmetriepotentials wurden die beiden Elektroden möglichst gleichartig vorbehandelt und dann unter einer Metallsalzlösung kurzgeschlossen aufbewahrt. Da aber durch das notwendige Abtrocknen der Elektroden wieder Asymmetriepotentiale, wenn auch nur noch von wenigen Millivolt, entstehen können, wurde diese Fehlerquelle durch die folgende Anordnung weitgehend eliminiert. Als Meßinstrument G wurde ein Fluxmeter (Ruhstrat Type HSF) verwendet, welches das Strom-Zeit-Integral unmittelbar zu messen gestattet. Nach einer Zeit T, in der die Aufladung der Doppelschicht praktisch beendet war, wurde die Stromrichtung umgepolt und dann nach abermals T Sekunden abgeschaltet. Das Strom-Zeit-Integral, das von der konstanten Asymmetriespannung herrührt, hebt sich dann gerade heraus. Die Um- und Abschaltung erfolgte durch einen elektronischen Zeitgeber. Mit diesem Verfahren wurden die besten Messungen erhalten.

Die Elektroden wurden mit einem Elektromagneten in definierter Weise in die Lösung eingetaucht. Die Tauchelektrode, die aus einem kurzen dicken Draht bestand, hatte eine benetzte Fläche von etwa 0,2 cm², die Fläche der großen Gegenelektrode betrug etwa 20 cm². (Bei *Pt*, *Au* und *Hg* wurde häufig auch eine kleine Gegenelektrode verwendet, da hier nur der Umkehrpunkt der Aufladung und nicht der Betrag der Ladung Q interessierte.)

Wie bereits die älteren Messungen zum Billiter-Potential zeigen, kommt es für den Ausschlag des Galvanometers beim Tauchversuch nur auf die Aktivität der potentialbestimmenden Ionen an, für die das Potential der ruhenden Elektrode gegen die Normalwasserstoffelektrode ein Maß ist. Dabei ist es gleichgültig, wie diese Aktivität erhalten wird, ob durch Verdünnung der Lösung oder durch Komplexbildung, ja es kann das Elektrodenpotential sogar durch ein Redoxsystem eingestellt werden. Wie wir uns überzeugt haben, ist es auch gleichgültig, ob die Lösungen entlüftet sind oder nicht. Es wurde daher in offenen Gefäßen gearbeitet.

b) Die Umkehrpunktsmethode.

Das Billiter-Potential kann nach der oben skizzierten Methode nur an den Edelmetallen gemessen werden, da für Kupfer und alle unedleren Metalle auch bei den höchsten erreichbaren Konzentrationen sich die Tauchelektrode negativ auflädt. Gemessen wurde an Gold, Platin und besonders an Quecksilber. Die bisherigen Messungen des Billiter-Potentials am Quecksilber waren deshalb unbefriedigend, weil kein geeigneter Komplexbildner bekannt war, der mit Hg^+ im Bereich des Billiter-Potentials stabile Elektrodenpotentiale ergibt. Brauchbar für diesen Zweck erwiesen sich Thioharnstoff und besonders Triäthanolamin. Die erstere Lösung trübte sich langsam unter Ausscheidung von HgS. Die Elektrodenpotentiale sind aber dennoch genügend stabil. Bei Zusatz von Triäthanolamin zu einer gesättigten $Hg_2(NO_3)_2$-Lösung fällt zunächst ein gelber Niederschlag, der sich aber im Überschuß von Triäthanolamin löst. Die Quecksilberionenaktivität läßt sich durch Veränderung des Verhältnisses $Hg_2(NO_3)_2$/Triäthanolamin im Bereich des Billiter-Potentials variieren. Als Beispiel sei die Messung des Billiter-Potentials von Hg in Triäthanolaminkomplexlösung genauer beschrieben. In einem 50 cm^3-Becherglas befand sich die Komplexlösung. Die Tauchelektroden bestanden aus einem 4 cm langen Platindraht von 0,8 mm Ø, der dünn vergoldet war und dann in Quecksilber getaucht wurde. Diese Elektroden verhielten sich elektrochemisch wie reine Quecksilberelektroden. Flüssiges Quecksilber am Boden des Becherglases oder auch eine zweite Elektrode von Art der Tauchelektrode bildete die Gegenelektrode. Vor und nach jedem Tauchversuch wurde das Potential der Gegenelektrode gegen eine gesättigte Kalomelelektrode gemessen. Die Zusammensetzung der Lösung und damit das Elektrodenpotential wurden variiert und in

jeder Lösung eine Anzahl (5 bis 10) Tauchversuche durchgeführt. Tab. 1 gibt das Ergebnis im interessanten Potentialbereich wieder. Hieraus wird ein Mittelwert $+ 233 \pm 6$ mV gegen die gesättigte Kalomelelektrode bzw. $+ 475 \pm 6$ mV gegen die Normalwasserstoffelektrode entnommen. Das geringe Diffusionspotential gegen den mit gesättigter NH_4NO_3-Lösung gefüllten Heber zur Bezugselektrode wurde vernachlässigt.

Tabelle 1. Der Tauchversuch mit *Hg* in Hg^+/Triäthanolamin.

Potential der Gegenelektrode gegen gesättige Kalomelelektroden mV	Ausschlag; entspricht Aufladung der Elektrode
+ 228	—
+ 232	— (manchmal +)
+ 235	+ (manchmal —)
+ 242	+

Entsprechende Messungen wurden noch mit *Hg*-Elektroden in Lösungen von $Hg_2(NO_3)_2$ mit Thioharnstoff und in einer 0,1 n Acetatpufferlösung, die mit etwas Chinhydron versetzt war, durchgeführt. Im letzteren Falle sind Elektronen die durchtrittsfähigen Teilchen. In derselben Pufferlösung wurden auch Tauchversuche mit *Pt*- und *Au*-Elektroden gemacht. Die Platinelektroden wurden vor dem Versuch auf Weißglut erhitzt, die Goldelektroden durch elektrolytische Vergoldung von Platindrähten erhalten. (Elektrolyt: Kaliumgoldcyanid, Stromdichte 10 mA/cm².) Die Reproduzierbarkeit der Experimente ist in beiden Fällen recht gut. Die Ergebnisse, die mit der Umkehrmethode gewonnen wurden, sind in Tabelle 2 wiedergegeben:

Tabelle 2. Billiter-Potentiale nach der Umkehrpunktsmethode

Metall	Lösung	E_B (in Volt gegen Wasserstoffelektrode)	Fehler
Hg	Chinhydron + Puffer	+ 0,474	± 0,010
	Hg^+ + Triäthanolamin	+ 0,475	± 0,006
	Hg^+ + Thioharnstoff	+ 0,470	± 0,015
Au	Chinhydron + Puffer	+ 0,475	± 0,005
Pt	Chinhydron + Puffer	+ 0,473	± 0,005

Orientierende Versuche wurden auch mit Graphit- und passiven Eisenelektroden in Chinhydron-Pufferlösungen angestellt. Zwar waren hier

die Elektrodenpotentiale sehr inkonstant, doch konnte auch für diese Elektroden festgestellt werden, daß zwischen etwa + 0,4 und + 0,55 Volt gegen die Wasserstoffnormalelektrode ein Umkehrpunkt auftrat.

c) Einfluß von kapillaraktiven Substanzen.

Obwohl aus den Messungen in Abschnitt b) schon hervorgeht, daß es für das Billiter-Potential nur auf die Aktivität der potentialbestimmenden Ionen und nicht auf die sonstige Zusammensetzung der Lösung ankommt, sollte diese Aussage wegen ihrer Bedeutung für die Theorie der Erscheinungen nochmals nachgeprüft werden. Hierzu wurden mit Gold- und Platinelektroden in 0,1 n Acetatpuffer-Chinhydronlösungen Tauchversuche durchgeführt. Die Lösungen enthielten außer den genannten Bestandteilen noch einen der folgenden kapillaraktiven Stoffe in der angegebenen Konzentration: Gelatine (0,2%); Phenol (n/100); Oktylalkohol (gesättigt); Natriumstearat ($<$ n/250, Stearinsäure fiel teilweise aus). In allen Fällen wurde an Platin- und Goldelektroden dasselbe Billiter-Potential erhalten wie ohne Zugabe der kapillaraktiven Substanzen. Mit n/100 Thioharnstoff wurde an blankem Platindraht dasselbe Ergebnis erzielt, während an elektrolytisch niedergeschlagenem Gold das Elektrodenpotential in dieser Lösung nicht konstant war und daher der Umkehrpunkt nicht einwandfrei gemessen werden konnte.

d) Das Billiter-Potential für Kupfer und Wismut.

Nimmt man nach diesen Ergebnissen an, daß das Billiter-Potential unabhängig von der Art des Elektrodenmetalls bei + 0,475 V gegen die Normalwasserstoffelektrode liegt, so ist es für Kupfer und erst recht für alle unedleren Metalle nicht mehr mit dem obigen Verfahren meßbar. Selbst in einer konzentrierten Kupfersalzlösung ist das Elektrodenpotential einer Kupferelektrode erheblich negativer als + 0,475 Volt. Es ist dann zu erwarten, daß sich bei allen Konzentrationen die Elektrode beim Tauchversuch negativ auflädt. Das wird nun tatsächlich für Kupfer und alle unedleren Metalle gefunden. (Der entgegengesetzte Befund von Patrick und Littler am *Cu* und *Ni* wird weiter unten besprochen.)

Danach ist also das Billiter-Potential für diese Metalle positiver als das positivste realisierbare Elektrodenpotential.

Wenigstens für die Metalle Kupfer und Wismut haben wir aber mit einem indirekten Verfahren das Billiter-Potential genauer festlegen

können. Wir benutzten hierzu die Möglichkeit mit dem Elektrodentauchversuch die Ladung der elektrischen Doppelschicht zu messen. Die Meßanordnung ist in Abb. 3 dargestellt. Die Bezeichnungen sind dieselben wie in Abb. 1. C_M stellt einen Meßkondensator dar, der einmal über das ballistische Galvanometer G entladen werden kann oder aber auf die Elektrode C, die sich eingetaucht und im Gleichgewicht in der Lösung befindet. Der Kondensator wird nun auf eine solche Spannung E_a aufgeladen, daß er bei der Entladung gerade die vorher beim Tauchversuch ermittelte Ladung Q mit dem umgekehrten Vorzeichen auf die Elektrode drückt. Die Entladung des Kondensators über den Verlustwiderstand R_p (d. h. die Elektrolyse der Lösung mit dem Kondensator C_M als äußere Spannungsquelle) erfolgt mit einer Zeitkonstanten $C_M (R_p + R)$, die groß ist gegen die Zeit $\frac{C_M \cdot C \cdot R}{C_M + C}$, in der die uns interessierende Entladung der Elektrode erfolgt. Dadurch wird es möglich, die beiden Vorgänge mit genügender Genauigkeit voneinander zu trennen. Am Kondensator C_M liegt nach der Entladung auf die Elektrode, und bevor die Entladung über R_p wesentlich geworden ist, noch die Spannung

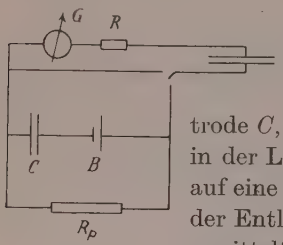


Abb. 3.

$$E = E_a - (Q/Q_k) E_a \,, \tag{3}$$

wobei Q_k die ursprüngliche Ladung des Meßkondensators war, die zuvor im Kurzschlußstromstoß ermittelt wurde. Diese Spannung E ist dann die Potentialdifferenz der ladungsfrei gemachten Elektrode gegen die im Gleichgewicht befindliche Elektrode. Durch Addition von E zum Potential der Ruheelektrode gegen die Normalwasserstoffelektrode erhält man also das Billiter-Potential der Versuchselektrode.

Da Elektrodenkapazitäten erheblich potentialabhängig sind, ist es nicht angängig, die differentielle Kapazität der Gleichgewichtselektrode zu messen und dann daraus und aus der gemessenen Ladung Q das Billiter-Potential zu berechnen. Bei unserem Integralverfahren fällt diese Schwierigkeit fort, da ja die gesamte gemessene Ladung Q der Elektrode wieder zugeführt wird. Wie zu erwarten, ist auch die Reproduzierbarkeit der Größe E erheblich besser als die der Ladung Q, da die Unsicherheit in der Fläche f beim Tauchversuch und beim Entladungsversuch in gleicher Weise eingeht.

Die Voraussetzungen für das Verfahren sind also, daß erstens $R_p \gg R$ ist und zweitens muß das Ersatzschaltbild 1 hinreichend genau die Verhältnisse der wahren Elektrode wiedergeben. Am Silber, für welches das Billiter-Potential auch mit der Umkehrpunktsmethode gemessen werden kann, wurde das Verfahren erprobt und als brauchbar befunden. Das so erhaltene Billiter-Potential war genügend konstant, wenn E nicht größer als ungefähr 250 mV ist. Die Methode wurde daher nur für Kupfer und Wismut angewandt, deren Normalpotentiale noch hinreichend positiv sind.

Wie bereits gesagt, muß beim Entladungsversuch zur Bestimmung von E die Entladung der Meßkapazität auf die Elektrodenkapazität von der Entladung über den Verlustwiderstand abgetrennt werden. Zur Erläuterung diene Abb. 4. I_b ist der gesamte Entladungsstrom, $\int_0^\infty I_b dt$ ist dann Q_k, da schließlich der Kondensator C_M ganz entladen wird. I_e ist der eigentlich interessierende Entladungsstrom auf die Elektrodendoppelschicht, dessen Integral Q_e ist. $I_v = I_b - I_e$ schließlich ist der Entladungsstrom über den Verlustwiderstand R_p, dessen Integral von 0 bis T klein gegen Q ist, wenn I_e zur Zeit T schon praktisch abgeklungen ist. In erster Näherung genügt es daher, wenn man zur Zeit T das Fluxmeter abschaltet. In zweiter Näherung kann $Q_v(T) = \int_0^T I_v dt$ berücksichtigt werden, wenn man mit drei Entladungsversuchen bis T, $2T$ und $3T$ integriert, d. h. das Fluxmeter nach diesen Zeiten abschaltet. Aus den drei erhaltenen Werten läßt sich durch lineare Extrapolation Q_v ermitteln. Dieser Wert Q_v wird dann vom Integral $\int_0^T I_b dt$ abgezogen. Das Resultat Q_e muß dann, wenn die richtige Anfangsspannung E_a am Kondensator C_M lag, gleich Q sein, wie es im Tauchversuch gemessen wurde. Ist das nicht der Fall, so wird in einer weiteren Messung E_a variiert und durch Interpolation das zu Q gehörige E_a ermittelt. Das Abschalten nach den Zeiten T, $2T$ und $3T$ wurde mit dem oben erwähnten

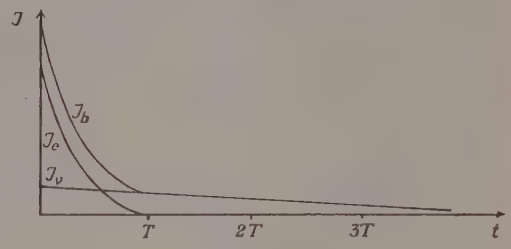


Abb. 4.

elektronischen Zeitgeber durchgeführt. (T ist von der Größenordnung $^1/_{10}$ Sekunde.)

Die Durchführung der Messung möge an einem konkreten Versuch beschrieben werden. Die ruhende Elektrode besteht aus einem mit Wismut galvanisch überzogenen Kupferblech, die Tauchelektrode aus einem mit Wismut überzogenen Kupferdraht. Bei der galvanischen Abscheidung wurde für beide Elektroden die gleiche Abscheidungsstromdichte gewählt, um eine möglichst gleiche Oberflächenbeschaffenheit zu erreichen. Die Elektroden wurden an der Grenze Luft/Lösung mit Polyäthylen abgedeckt. Dadurch konnte die Reproduzierbarkeit beim Tauchversuch gesteigert werden. Als Elektrolyt diente eine schwach saure Wismutnitratlösung ($\sim$ 1 n).

Beim Tauchversuch einer Elektrode wurde am Fluxmeter ein Ausschlag von 80 Skalenteilen beobachtet. Das Asymmetriepotential war dabei nach der unter 3a beschriebenen Methode eliminiert worden. Für die weiteren Messungen blieb die Elektrode jetzt in der Lösung. Der gesamte Stromkreis hatte einen Widerstand von 19 Ohm. Die beiden eingetauchten Elektroden wurden jetzt durch einen Widerstand von 19 Ohm ersetzt. Bei einer Abschaltzeit $T = {}^1/_{10}$ Sekunde hatte der Kondensator sich praktisch über diesen Widerstand entladen. Der Zeitgeber wurde deshalb auf $T = {}^1/_{10}$ Sekunde auch für den Entladungsversuch eingestellt. Bei der Entladung des Meßkondensators auf die Elektrode wurden dann die folgenden Werte gemessen:

E_a	900 mV		1000 mV	
	Q_b	Q_v	Q_b	Q_v
		10		12
T	85		95	
		7		8
$2T$	92		103	
		4		4
$3T$	96		107	
Kurzschlußentladung Q_k	103		104	

Abb. 5 zeigt, wie durch lineare Extrapolation $Q_v(T) = \int_0^T I_v \, dt$ gewonnen wird. (Für $E_a = 900$ mV gleich 10 und für $E_a = 1000$ mV gleich 12 Skalenteile.)

Q_e für $E_a = 900$ mV ist $85 - 10 = 75$
Q_e für $E_a = 1000$ mV ist $95 - 12 = 83$.

Für $Q = 80$ gewinnt man durch lineare Interpolation das dazugehörige $E_a = 962$ mV und $Q_k = 110$.

Mit diesen Werten gewinnt man aus Gleichung (3) $E = E_a - (Q/Q_k)E_a = 262$ mV. Die Wismutelektrode hatte in der benutzten Lösung gegen die Normalwasserstoffelektrode ein Potential von 234 mV. Daraus ergibt sich für das Billiter-Potential 0,496 Volt.

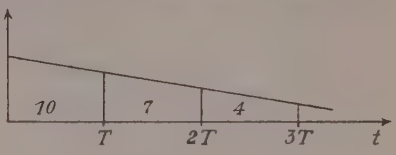


Abb. 5.

Die Kupferelektroden bestanden aus Kupferblech bzw. Kupferdraht. Die Reinigung der Oberflächen erfolgte durch Eintauchen in konz. Salpetersäure und Abwaschen mit Wasser und Methylalkohol. Als Elektrolyt wurde Kupfernitratlösung verwendet.

Bei den Wismutelektroden genügte es, nach jedem Tauchversuch die Elektrode mit destilliertem Wasser abzuspülen und mit Filtrierpapier zu trocknen.

Die Ergebnisse sind in der nächsten Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 3. Das Billiter-Potential für Kupfer und Wismut.

E_H = Potential der großen Elektrode gegen die Normalwasserstoffelektrode. E ist die aus Gleichung (3) nach dem geschilderten Verfahren erhaltene Potentialdifferenz und E_B ist das daraus berechnete Billiter-Potential; (in mV)

Cu			*Bi*		
E_H	E	E_B	E_H	E	E_B
435	60	495	265	245	510
410	90	500	259	161	420
385	100	485	253	180	433
325	155	480	244	252	496
305	170	475	240	190	430
			234	262	496

Als Mittelwert für das Billiter-Potential erhält man daraus

für *Cu*: $+ 0{,}487 \pm 0{,}015$ Volt
für *Bi*: $+ 0{,}46 \pm 0{,}04$ Volt gegen die Normalwasserstoffelektrode.

Im Rahmen des größeren Meßfehlers wird also der an den Edelmetallen gültige Wert auch hier gefunden.

4. Vergleich mit den Experimenten Patrick und Littlers.

Im allgemeinen stimmen unsere Ergebnisse mit denen von Patrick und Littler überein. Eine positive Aufladung der Elektrode wird von diesen Autoren mit *Cu* und *Ni* sowie mit *Hg* in Halogenidlösungen gefunden, obgleich nach den übrigen Versuchsergebnissen eine negative zu erwarten wäre, wie wir es auch für *Cu* im Gegensatz zu Patrick und Littler wirklich finden. Für *Ni* erklärt sich das unerwartete Vorzeichen des Ausschlages daraus, daß in konzentrierter $NiSO_4$-Lösung eine *Ni*-Elektrode mit der Zeit um etwa 40 mV positiver wird. Man erhält also ein sehr großes Asymmetriepotential. Taucht man aber die große Elektrode kurz vor der kleinen ein, so hat sich dieses Asymmetriepotential noch nicht ausbilden können und man erhält das richtige Vorzeichen des Ausschlages. Im Falle des *Hg* geben Patrick und Littler selbst den Grund für das falsche Vorzeichen an. Die Disproportionierung des Hg_2^{++} wird durch das metallische *Hg* katalysiert

$$Hg_2^{++} = 2\,Hg^{++} + 2e.$$

Die Elektronen fließen über das Meßinstrument auf die im Gleichgewicht befindliche Bodenelektrode und ergeben so das unerwartete Vorzeichen des Ausschlages. Wird die Tauchlösung aber zuvor durch intensives Schütteln mit metallischem *Hg* ins Gleichgewicht gebracht, so erhält man das richtige Vorzeichen, wie wir uns überzeugen konnten. Entsprechendes gilt für die Versuche mit *KBr* und *KJ* als Komplexbildner.

5. Ergebnisse.

In Tab. 4 seien nochmals die in dieser Arbeit bestimmten Billiter-Potentiale zusammengestellt.

Tabelle 4. Billiter-Potentiale E_B
(in Volt gegen die Normalwasserstoffelektrode).

Metall	E_B	Fehler
Hg	+ 0,475	± 0,006
Au	+ 0,475	± 0,005
Pt	+ 0,473	± 0,005
Cu	+ 0,487	± 0,015
Bi	+ 0,46	± 0,04

Ferner konnte gezeigt werden, daß es für das Ergebnis des Elektrodentauchversuches nur auf die Aktivität der potentialbestimmenden Ionen und nicht auf die sonstige Zusammensetzung der Lösung ankommt.

Herrn Professor BONHOEFFER möchten wir für die Förderung dieser Arbeit unseren herzlichen Dank aussprechen.

Aus dem Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen.

Vorläufige Mitteilung.

Röntgenographische Bestimmung der Elektronenverteilung im Aluminium.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 9. 11. 53.)

Kürzlich wurde an anderer Stelle[1] über die röntgenographische Bestimmung der Elektronenverteilung im Steinsalz und Lithiumfluorid berichtet. Wir haben nach demselben Verfahren, das dort kurz beschrieben ist, die Verteilung der Elektronendichte im Aluminium bestimmt.

Die Röntgenreflexe wurden bei Zimmertemperatur an Einkristallen, die stärksten Reflexe außerdem an feinteiligen texturfreien Pulverplatten vermessen. Brauchbare Einkristalle wurden nach dem von H. C. H. Carpenter und C. F. Elam[2] beschriebenen Rekristalli-

Tabelle 1.

hkl	Bearden[3]	James[4]	Brindley[5]	Agejew[6]	Eigene Werte
200	7,81	7,96	7,98	7,90	7,92
400	4,34	4,65	—	4,60	4,77
600	2,16	2,24	—	2,20	2,32
800	—	1,08	—	1,05	1,09

[1] J. Krug, B. Wagner, H. Witte und E. Wölfel, Naturwiss. 1953, im Druck.

[2] H. C. H. Carpenter und C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. London A **100** (1921) 329.

[3] J. A. Bearden, Phys. Rev. **27** (1926) 796; **29** (1927) 20.

[4] R. W. James, G. W. Brindley und R. G. Wood, Proc. Roy. Soc. London A **125** (1925) 401.

[5] G. W. Brindley und P. Ridley, Proc. Phys. Soc. London **50** (1938) 96.

[6] N. W. Agejew und D. L. Agejewa, Bull. Acad. Sci. UdSSR Cl. sci. chim. (1948) 17—28.

sationsverfahren gewonnen. Sorgfältige Untersuchungen haben gezeigt, daß das Reflexionsvermögen der angeschliffenen Kristallplatten durch die Art der Wärmebehandlung maßgeblich beeinflußt wird. Für die Messungen fanden nur ausgesuchte Kristallplatten Verwendung. Es wurden sämtliche Reflexe bis $\Sigma h^2 = 100$ mit Molybdänstrahlung im Durchstrahlungsfall vermessen. Die Extinktion dieser Kristallplatten wurde durch Vergleich ihres Reflexionsvermögens mit dem extinktionsfreier Pulverplatten ermittelt. Tab. 1 zeigt einige unserer Meßwerte im Vergleich zu denen anderer Autoren.

Die Fehler der Strukturamplituden betrugen bei den stärksten Reflexen etwa 1%, bei den schwächeren dagegen 1,5 bis 2%. Berechnet man aus der Beziehung $F_{exp} = F_{theor} \cdot e^{-B\left(\frac{\sin\vartheta}{\lambda}\right)^2}$ (F_{exp} = experimentelle, F_{theor} = theoretische Strukturamplitude, berechnet unter Benutzung der von Viervoll und Ögrim[7] angegebenen Atomformamplituden) den Temperaturfaktor des Aluminiums, so erhält man dann gute Übereinstimmung mit den Meßwerten, wenn man $B = 0{,}78_1 \cdot 10^{-16}$ setzt. Dieser Wert ist etwas größer als der von James und Mitarbeitern[8] angegebene ($B = 0{,}77168 \cdot 10^{-16}$).

Mit Hilfe einer dreidimensionalen Fouriersynthese haben wir die Verteilung der Elektronendichte in der Ebene xyo, die durch die Atomschwerpunkte gelegt wurde, bestimmt. Als Fourierkoeffizienten dienten die auf der Ausgleichskurve durch die Meßpunkte liegenden F-Werte, da die Meßpunkte selbst nur innerhalb der Grenzen der Meßfehler um die Ausgleichskurve streuen. Über die Meßgrenze hinaus wurde die Ausgleichskurve ähnlich einem Vorschlag von van Reijen[9] extrapoliert. Das Ergebnis der Fouriersynthese ist in Abb. 1 graphisch dargestellt.

Der Dichteabfall um die Atomschwerpunkte ist kugelsymmetrisch. Durch Überlappung der Dichteabfälle zweier benachbarter Atome entsteht ein flacher Sattel der Elektronendichte längs der Diagonalen. Mittelt man die Elektronendichte in dem von vier benachbarten Atomen eingeschlossenen Gebiet praktisch konstanter Elektronendichte, genauer gesagt, in dem von der Dichtelinie 0,2 Elektronen/Å^3 umschlossenen Bereich, so erhält man $0{,}17_3$ Elektronen/Å^3. Nimmt man

[7] H. Viervoll und O. Ögrim, Acta Cryst. 2 (1949) 277.

[8] A. a. O. [4].

[9] Hinsichtlich des Extrapolationsverfahrens sei auf die unter Anm. 1 erwähnte Veröffentlichung verwiesen.

an, daß diese Elektronendichte durch die Leitungselektronen verursacht ist und nimmt man weiterhin an, daß die Dichte der Leitungselektronen an allen Punkten der Elementarzelle (einschließlich der Gebiete um die Atomschwerpunkte) gleich groß ist, so erhält man 2,8 Leitungselektronen je Atom. Integration über ein Aluminiumatom

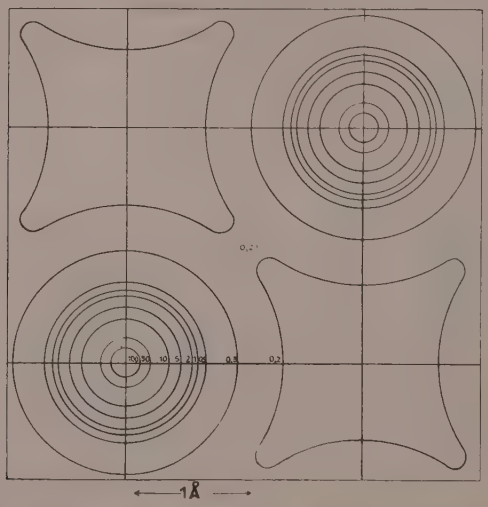


Abb. 1 zeigt die Verteilung der Elektronendichte im Aluminium in der Ebene *xyO*, die durch die Atomschwerpunkte gelegt ist. Die Linien verbinden Orte gleicher Elektronendichte (Zahlenangaben in Elektronen/Å^3). Im Maximum beträgt die Dichte 145 Elektronen/Å^3.

bis zur Schichtlinie 0,2 Elektronen/Å^3 (unter Abzug des obigen Mittelwertes für die Leitungselektronen von $0{,}17_3$) ergibt in Übereinstimmung damit 10,2 Elektronen/Atom. Diese Ergebnisse stimmen mit den Angaben von Brill, Hermann und Peters[10] gut überein.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die großzügige Förderung unserer Arbeit.

Darmstadt, Eduard Zintl-Institut der Technischen Hochschule.

H. Bensch, H. Witte und E. Wölfel.

[10] R. Brill, C. Hermann und Cl. Peters, Naturwiss. **32** (1944) 33.

Zur Theorie der Umwandlungen II. Ordnung.

Von

Arnold Münster.

Mit 15 Abbildungen im Text.

(Eingegangen am 23. 12. 53.)

Zusammenfassung.

Im Anschluß an die Guggenheim'sche phänomenologische Theorie der kooperativen Ordnungseffekte wird gezeigt, daß eine Umwandlung II. Ordnung sich rein formal in nullter Näherung auch durch einen reinen Entropieeffekt erklären läßt. Das Schmelzverhalten der Hochpolymeren wird unter diesem Gesichtspunkt diskutiert.

Eine Umwandlung n-ter Ordnung ist nach EHRENFEST[1] dadurch definiert, daß im Umwandlungspunkt die Freie Energie nach GIBBS und ihre Ableitungen bis zu den $(n-1)$-ten einschließlich stetig, die n-ten Ableitungen unstetig und die $(n+1)$-ten Ableitungen unendlich sind. Für $n = 1$ führt diese Definition auf die gewöhnlichen Phasenumwandlungen, bei denen im Umwandlungspunkt das System heterogen ist. Von diesen unterscheiden sich die Umwandlungen höherer Ordnung ($n > 1$) grundsätzlich dadurch, daß bei den letzteren das System stets homogen bleibt. Experimentell lassen sich Phasenumwandlungen in den meisten Fällen sicher identifizieren. Auch das Vorliegen einer Umwandlung höherer Ordnung gibt sich häufig deutlich zu erkennen. Dagegen stößt die experimentelle Festlegung der Ordnung der Umwandlung auf gewisse prinzipielle Schwierigkeiten, so daß man hier theoretische Überlegung zu Hilfe nehmen muß.

JUSTI und VON LAUE[2] haben versucht, zu zeigen, daß Umwandlungen II. Ordnung aus thermodynamischen Gründen unmöglich sind. Ihre Argumente sind vor allem durch Überlegungen von MAYER und STREETER[3] widerlegt worden. In Übereinstimmung damit ergibt sich

[1] P. EHRENFEST, Commun. Kamerlingh Onnes Lab. Univ. Leiden Suppl. (1933) 75b.

[2] E. JUSTI und M. VON LAUE, Z. techn. Physik **15** (1934) 521.

[3] J. E. MAYER und S. F. STREETER, J. Chem. Phys. **7** (1939) 1019.

die Möglichkeit von Umwandlungen II. Ordnung sowohl aus allgemeinen statistischen Überlegungen[4], wie aus den für spezielle Modelle durchgeführten Rechnungen[5]. Die experimentell näher untersuchten Umwandlungen höherer Ordnung, zu denen insbesondere die CURIE-Punkte, die Überstrukturumwandlungen in Legierungen und die sogenannten Rotationsumwandlungen gehören, werden daher heute ge-

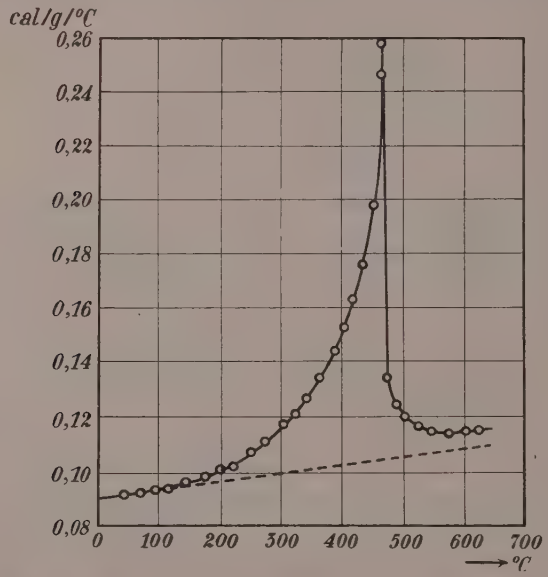


Abb. 1. Spezifische Wärme von β-Messing als Funktion der Temperatur. Nach MOSER, Physik. Z. 37 (1936) 737.

wöhnlich als Umwandlungen II. Ordnung betrachtet. (Eine abweichende Ansicht siehe BAUER[6].) Als Beispiel zeigt Abb. 1 den Verlauf der spezifischen Wärme von β-Messing in der Umgebung des Umwandlungspunktes nach Messungen von MOSER[7].

---

[4] A. MÜNSTER, Z. Naturforsch. 7a (1952) 613.

[5] Vgl. dazu die zusammenfassenden Darstellungen v. F. C. NIX und W. SHOCKLEY, Rev. Mod. Phys. 10 (1938) 1, sowie H. JAGODZINSKI, Fortschritte Mineralogie 28 (1951) 95.

[6] E. BAUER, Comptes Rendus 2e Réunion „Changements de Phases" Paris 1952 p. 3.

[7] H. MOSER, Physik. Z. 37 (1936) 737.

1. Die Theorie von Guggenheim.

Guggenheim[8] hat eine phänomenologische Theorie der Umwandlungen II. Ordnung gegeben, welche in ihrem Ergebnis der nullten Näherung der statistischen Theorie (Bragg-Williams'sche Theorie) entspricht und vor allem die wesentlichen physikalischen Gesichtspunkte klar hervortreten läßt. Da dieselbe den Ausgangspunkt der folgenden Überlegungen bildet, geben wir den wesentlichen Gedankengang hier kurz wieder.

Wir nehmen zunächst an, daß die Moleküle eines Systems in zwei definierten Zuständen vorkommen können, die wir mit α und β bezeichnen. Unter dem Ausdruck „Moleküle" verstehen wir hier gewisse Einheiten von molekularen Dimensionen, die auch Gruppen oder Teile von Molekülen im eigentlichen Sinne sein können. Der innere Zustand des Systems im Hinblick auf die Umwandlung

$$\alpha \rightleftharpoons \beta \tag{1}$$

wird durch einen inneren Parameter x charakterisiert, welcher den Bruchteil der im Zustand β befindlichen Moleküle bezeichnet. Ein einfacher Ansatz für die molare Freie Energie nach Gibbs ist dann

$$\frac{G_m}{RT} = \frac{G_m^0}{RT} + \frac{w}{RT}\, x + (1 - x) \ln (1 - x) + x \ln x\,, \tag{2}$$

wo w ein temperaturunabhängiger Energieparameter ist und G_m^0 nicht von x abhängt. Aus (2) folgt für die Enthalpie

$$H_m = G_m^0 - T \frac{\partial G_m^0}{\partial T} + w x \tag{3}$$

und für die Entropie

$$\frac{S_m}{R} = -\frac{1}{R} \frac{\partial G_m^0}{\partial T} - (1 - x) \ln (1 - x) - x \ln x\,. \tag{4}$$

Der Ansatz (2) bedeutet somit physikalisch, daß, soweit der Vorgang (1) in Betracht kommt, die Enthalpie sich proportional dem Umsatz ändert und die Entropie eine ideale Mischungsentropie ist. Für das thermodynamische Gleichgewicht ergibt sich aus

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial x}\right)_{T,P} = 0 \tag{5}$$

die Beziehung

$$\frac{x}{1 - x} = e^{-\frac{w}{RT}}\,. \tag{6}$$

[8] E. A. Guggenheim, Thermodynamics, Amsterdam 1950.

Dieser Ausdruck ist die einfachste Form des *MWG*, wie sie etwa einer Isomerisation entspricht. Das Gleichgewicht erstreckt sich von $T = 0$ $(x = 0)$ bis $T = \infty \left(x = \frac{1}{2}\right)$. Ein Umwandlungspunkt bei endlicher Temperatur ist nicht definierbar.

Wir modifizieren jetzt das Enthalpieglied der Gl. (2) und setzen

$$\frac{G_m}{RT} = \frac{G_m^0}{RT} + \frac{w(1-x)x}{RT} + (1-x)\ln(1-x) + x\ln x\,. \qquad (7)$$

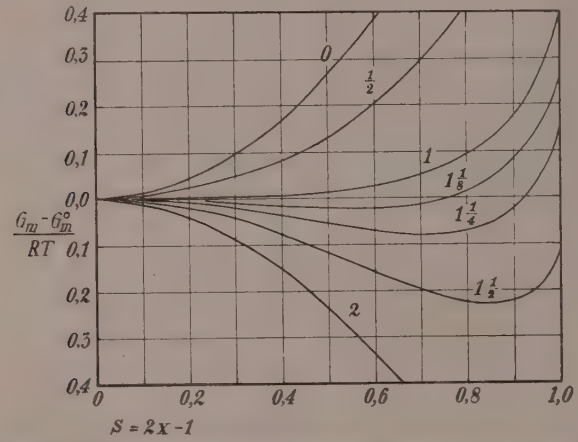


Abb. 2. Abhängigkeit der Freien Energie von s für verschiedene Werte von $w/2\,RT$. Nach E. A. GUGGENHEIM, Thermodynamics, Amsterdam 1950, p. 278.

Für das thermodynamische Gleichgewicht folgt dann mit Gl. (5)

$$\frac{x}{1-x} = e^{\frac{(2x-1)w}{RT}}\,. \qquad (8)$$

Die Lösungen dieser Gleichung lassen sich am leichtesten überblicken, wenn man $(G_m - G_m^0)/RT$ als Funktion von $s = (2x - 1)$ mit $w/2\,RT$ als Parameter aufträgt. (Abb. 2).

Definieren wir eine Temperatur

$$T_{II} = \frac{w}{2R}\,, \qquad (9)$$

so ergibt sich aus Abb. 2, daß für $T > T_{II}$ nur eine Lösung der Gl. (8) $x = \frac{1}{2}$ bzw. $s = 0$ existiert, die einem Minimum von G_m und somit einem thermodynamisch stabilen Zustand entspricht. Für $T < T_{II}$ existieren dagegen zwei Lösungen $x = \frac{1}{2}$ und $\frac{1}{2} < x \leq 1$, die für $T = T_{II}$

zusammenfallen. Hier entspricht jeweils die letztere Lösung dem Minimum von G_m. Oberhalb der Temperatur T_{II} existiert somit nur der Zustand $s = 0$, während unterhalb T_{II} s mit abnehmender Temperatur im stabilen Gleichgewicht von 0 auf 1 anwächst. Die dem Vorgang (1) entsprechenden Zusatzterme der Enthalpie und spezifischen Wärme sind in Abb. 3 und 4 dargestellt. Man sieht daraus, daß im Punkte T_{II} eine Umwandlung II. Ordnung, und zwar ein sogenannter λ-Punkt auftritt.

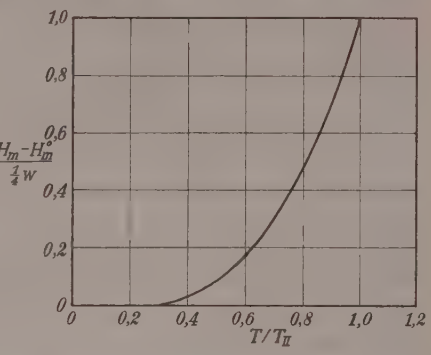


Abb. 3. Von x abhängiger Anteil der Enthalpie. Nach E. A. Guggenheim, Thermodynamics, Amsterdam 1950, p. 282.

Um die physikalische Bedeutung des Ansatzes (7) zu veranschaulichen, führen wir die Molzahlen n_α und n_β ein. Die Enthalpie des Gesamtsystems ist dann

$$H = H^0 (n_\alpha + n_\beta) + \frac{n_\alpha n_\beta}{n_\alpha + n_\beta} w , \tag{10}$$

für die partiellen molaren Enthalpien folgt daraus

$$h_\alpha = H^0 + w x^2 \tag{11}$$

und

$$h_\beta = H^0 + w (1 - x)^2 . \tag{12}$$

Die molare Umwandlungswärme des Vorganges (1) ist somit

$$h_\alpha - h_\beta = w (2x - 1) = ws . \tag{13}$$

Im Hinblick auf Abb. 2 besagt dies, daß die Umwandlungswärme mit steigender Temperatur abnimmt und im Punkte T_{II} Null wird. Ein solches Verhalten läßt sich leicht an verschiedenen molekularen Modellen verständlich machen.

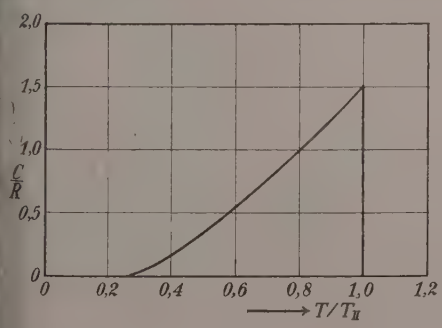


Abb. 4. Von x abhängiger Anteil der Molwärme. Nach E. A. Guggenheim, Thermodynamics, Amsterdam 1950, p. 282.

Nehmen wir etwa an, daß die Plätze eines kubischen Gitters von Dipolen besetzt sind, die sich in bezug auf die vorgegebene Richtung eines beliebig schwachen Feldes nur parallel (1) oder antiparallel (2) orientieren können (sogenanntes ISING-Modell). Am absoluten Nullpunkt wird eine vollkommene Ordnung herrschen derart, daß nur 1 — 2 — Paare von nächsten Nachbarn auftreten. Die zur Umorientierung eines Dipols erforderliche Energie ist gleich der Energie-Differenz zwischen sechs 1 — 2 — Paaren und sechs 1 — 1 —, bzw. 2 — 2— Paaren. Sind aber bereits 2 — 2 — oder 1 — 1 — Paare vorhanden, so entstehen bei der Umorientierung eines Dipols im Mittel nicht mehr aus sechs 1 — 2 — Paaren sechs 1 — 1 — oder 2 — 2 — Paare, sondern weniger, d. h. die Umwandlungsenergie wird kleiner. Hat schließlich im Mittel ein herausgegriffener Dipol drei 1-Nachbarn und drei 2-Nachbarn (maximale Unordnung), so ändert sich bei einer Umorientierung die Zahl der 1 — 2 — Paare nicht mehr, die Umwandlungsenergie verschwindet. Da sich diese Verhältnisse mit Hilfe des oben eingeführten Parameters s quantitativ beschreiben lassen, wird derselbe als Ordnungsgrad (genauer Fernordnungsgrad) bezeichnet. Mit Benutzung dieser Größe kann Gl. (8) geschrieben werden

$$\frac{T}{T_{II}} = \frac{s}{\tanh^{-1} s}. \tag{14}$$

Dieser Zusammenhang zwischen Ordnungsgrad und Temperatur im thermodynamischen Gleichgewicht ist in Abb. 5 dargestellt. Man sieht, daß der Übergang Ordnung → Unordnung sich gewissermaßen selbst katalysiert. Mit steigender Temperatur nimmt die Unordnung zunächst langsam zu. In einem relativ engen Temperaturintervall haben wir ein völliges Zusammenbrechen der Fernordnung, das im Umwandlungspunkt T_{II} abgeschlossen ist. Wie der Vergleich der Ansätze (2) und

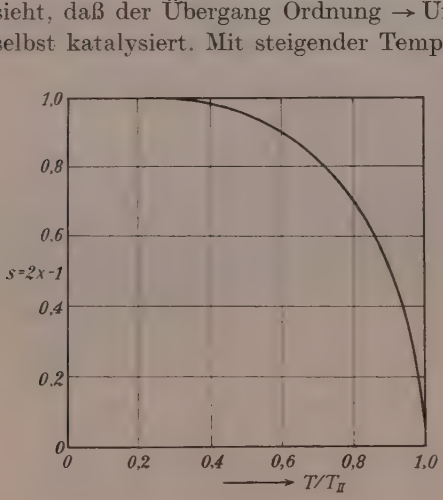


Abb. 5. Zusammenhang zwischen Ordnungsgrad und Temperatur im thermodynamischen Gleichgewicht. Nach E. A. GUGGENHEIM, Thermodynamics, Amsterdam 1950, p. 281.

(7) zeigt, kann das beschriebene Verhalten nur bei kooperativen Systemen auftreten. Man spricht daher auch von kooperativen Ordnungseffekten.

2. Die Umwandlung II. Ordnung als Entropieeffekt.

Wie der Vergleich von Gl. (2) und (7) zeigt, handelt es sich bei den in Abschnitt 1 besprochenen kooperativen Ordnungseffekten in nullter Näherung um rein energetische Effekte. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß es noch einen zweiten, wesentlich verschiedenen Mechanismus für die Entstehung von Umwandlungen II. Ordnung gibt, der sich in nullter Näherung als reiner Entropieeffekt darstellt. Man sieht leicht, daß dies, zunächst rein formal, tatsächlich zutrifft. Wir gehen wieder von Gl. (2) aus, modifizieren aber jetzt das Entropieglied und setzen

$$\frac{G_m}{RT} = \frac{G_m^0}{RT} + \frac{w}{RT}\, x - A\,x - B\,x^{\frac{1}{2}} \quad (0 \leqq x \leqq 1), \tag{15}$$

wo A und B positive Konstanten sind. Aus Gl. (5) und (15) folgt für das thermodynamische Gleichgewicht

$$\frac{w}{RT} = A + \frac{1}{2} B x^{-\frac{1}{2}}. \tag{16}$$

Durch nochmalige Differentiation von (15) ergibt sich, daß die durch (16) bestimmten Werte von x einem Minimum von G_m und somit einem thermodynamisch stabilen Zustand entsprechen. Gl. (16) zeigt zunächst, daß der durch den Parameter x charakterisierte Vorgang mit steigender Temperatur fortschreitet und bei einer endlichen Temperatur

$$T_{II} = \frac{w}{R(A + \frac{1}{2} B)} \tag{17}$$

vollständig abgelaufen ist. Mit Benutzung von (17) können wir (16) schreiben

$$x = \frac{\frac{1}{4} B^2 (T/T_{II})^2}{(A + \frac{1}{2} B - A T/T_{II})^2}. \tag{18}$$

Die Funktion $1 - x$ ist in Abb. 6 dargestellt. Man sieht, daß $1 - x$ sich zunächst kaum mit der Temperatur ändert, um dann steil auf den Wert Null abzufallen. Ein entsprechender Anstieg ergibt sich für den von x abhängigen Teil der Enthalpie, den wir schreiben können

$$\frac{H_m - H_m^0}{R} = \frac{\frac{1}{4} w B^2 (T/T_{II})^2}{R(A + \frac{1}{2} B - A T/T_{II})^2}. \tag{19}$$

Abb. 7 gibt den Verlauf dieser Größe in Abhängigkeit von T/T_{II}. Schließlich folgt aus (19) für den von x abhängigen Anteil der spezifischen Wärme

$$\frac{C_p - C_p^0}{R} = \frac{\frac{1}{2} w B^2 T/T_{II}^2}{R(A + \frac{1}{2} B - A T/T_{II})^2} + \frac{\frac{1}{2} w B^2 (T/T_{II})^2 A/T_{II}}{R(A + \frac{1}{2} B - A T/T_{II})^3}. \quad (20)$$

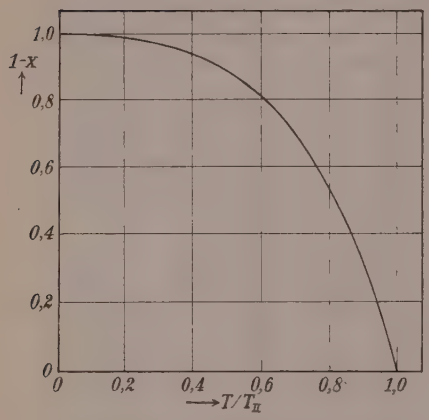


Abb. 6. $1 - x$ als Funktion von T/T_{II} nach Gl. (18).

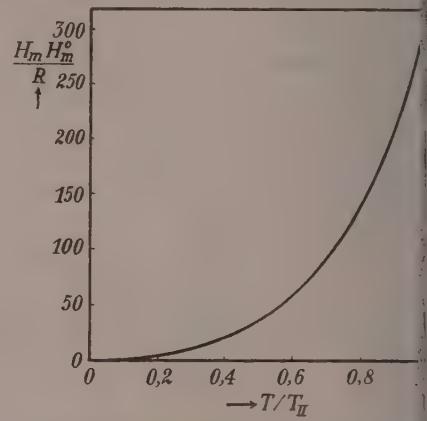


Abb. 7. $(H_m - H_m^0)/R$ als Funktion von T/T_{II} nach Gl. (19).

Diese Kurve zeigt, wie man aus Abb. 8 sieht, in der Tat den für einen λ-Punkt charakteristischen Verlauf.

Die physikalische Bedeutung des Ansatzes (15) läßt sich in ähnlicher Weise wie die von Gl. (7) anschaulich machen. Für die Entropie des Gesamtsystems gilt jetzt

$$\frac{S}{R} = \frac{S_m^0}{R}(n_\alpha + n_\beta) + A n_\beta + B(n_\alpha + n_\beta)^{\frac{1}{2}} n_\beta^{\frac{1}{2}}. \quad (21)$$

Daraus ergibt sich für die partiellen molaren Entropien

$$\frac{s_\alpha}{R} = \frac{S_m^0}{R} + \frac{1}{2} B x^{\frac{1}{2}} \quad (22)$$

und

$$\frac{s_\beta}{R} = \frac{S_m^0}{R} + A + \frac{1}{2} B(x^{\frac{1}{2}} + x^{-\frac{1}{2}}). \quad (23)$$

Die molare Umwandlungsentropie wird daher

$$\frac{s_\beta - s_\alpha}{R} = A + \frac{1}{2} B x^{-\frac{1}{2}}. \quad (24)$$

Diese Gleichung besagt, daß die molare Umwandlungsentropie sich aus zwei Anteilen zusammensetzt, von denen der eine über den ganzen Verlauf der Umwandlung konstant bleibt, während der andere sich mit dem Fortschreiten des Vorganges verkleinert. Das heißt mit anderen Worten: Wenn ein Molekül aus dem Zustand α in den Zustand β übergeht, so wächst damit nicht nur die Entropie dieses Moleküls, sondern auch die Gesamtentropie des im Zustand β befindlichen Anteils; der letztere Effekt ist um so kleiner, je weiter die Umwandlung fortgeschritten ist. Umgekehrt kann man sagen, daß die Umwandlungsentropie des einzelnen Moleküls durch alle übrigen bereits im Zustand β befindlichen Moleküle mitbestimmt wird. Es handelt sich somit auch hier wieder um ein typisch kooperatives Phänomen. Die Analogie zwischen den unter 1. und 2. besprochenen Mechanismen tritt besonders deutlich beim Vergleich der Abb. 5 und 6 hervor, welche die Änderung des durch den Parameter x charakterisierten inneren Zustandes mit der Temperatur zeigen.

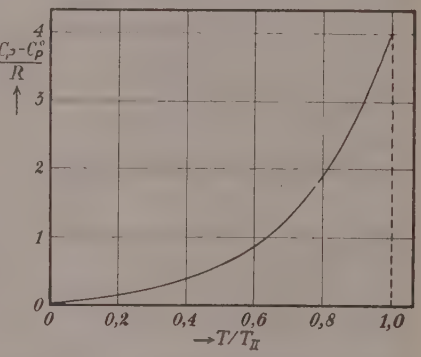


Abb. 8. $(C_p - C_p^0)/R$ als Funktion von T/T_{II} nach Gl. (20) (λ-Punkt).

Die vorstehenden Überlegungen besitzen im wesentlichen formalen Charakter. Es bleibt noch die Frage zu beantworten, ob sich molekulare Mechanismen denken lassen, die dem hier skizzierten phänomenologischen Bild entsprechen und ob solche in der Natur vorkommen. Im nächsten Abschnitt wollen wir versuchen zu zeigen, daß das Schmelzen und Kristallisieren der Hochpolymeren wahrscheinlich in diesem Sinne zu verstehen ist.

3. Das Schmelzen und Kristallisieren der Hochpolymeren[9].

Die Röntgenanalyse zeigt, daß zahlreiche hochpolymere Stoffe (Polyester, Polyamide, Polyäthylen, Polyisobutylen, Kautschuk usw.) bei hinreichend tiefen Temperaturen gittermäßig geordnete Bezirke

[9] Vgl. dazu Die Physik der Hochpolymeren (Herausgegeben von H. Stuart) Bd. III, Teil 2 (im Erscheinen).

enthalten. Diese Kristallite sind voneinander durch Gebiete geringerer Ordnung getrennt, die wir, im Anschluß an die übliche Terminologie, amorph nennen[10]. Die Lineardimensionen der Kristallite sind wesentlich kleiner als die Länge der Fadenmoleküle. Man nimmt an, daß ein Molekül sich über mehrere kristalline und amorphe Bezirke erstrecken kann. Es ergibt sich dann das in Abb. 9 schematisch dargestellte Bild der sogenannten Fransenmicellen. Dieses Bild erklärt ohne weiteres den experimentellen Befund, daß der amorphe Anteil nicht zum Verschwinden gebracht werden kann. Der kristalline Anteil wird mit steigender Temperatur kleiner und verschwindet vollständig bei einer endlichen Temperatur T_s, die man gewöhnlich den Schmelzpunkt der betreffenden Substanz nennt.

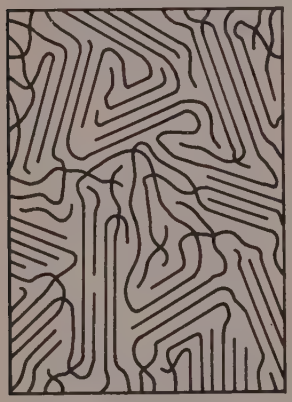


Abb. 9. Fransenmicellen, schematisch. Nach L. R. G. TRELOAR, Rep. Progr. Physics 9 (1943) 118.

Man hat das beschriebene Verhalten als Umwandlung I. Ordnung bezeichnet[11]. Diese Auffassung ist jedoch thermodynamisch nicht durchführbar. Zunächst bereitet schon die Definition der Phasen Schwierigkeiten. Die räumliche Abgrenzung ist mit einer erheblichen Willkür behaftet und die Eigenschaften der Phasen sind, wegen der „Verfilzung", nicht unabhängig von der Koexistenz als solcher, wie es die Thermodynamik verlangt. Ferner führt die Auffassung, daß die kristallisierten Hochpolymeren zweiphasige Systeme darstellen, zu Widersprüchen mit der Phasenregel. Danach müßten die reinen Hochpolymeren bei gegebenem Druck einen scharfen Schmelzpunkt besitzen, was im allgemeinen nicht zutrifft. Analoge Widersprüche ergeben sich bei der Quellung kristalliner Hochpolymerer[12]. Es liegt zunächst nahe, eine Erklärung dafür in der Tatsache zu suchen, daß die Hochpolymeren durchweg polymolekular sind, d. h. Ketten verschiedener

[10] Wir sehen im Folgenden ab von den mit der Definition der Begriffe „kristalliner" bzw. „amorpher" Anteil zusammenhängenden Problemen. Näheres darüber siehe Zitat[9].

[11] R. BOYER, Comptes Rendus 2e Réunion „Changements de Phases" Paris 1952 p. 383.

[12] R. B. RICHARDS, Trans. Faraday Soc. 42 (1946) 10.

Längen enthalten. Dieser Ausweg versagt jedoch, da auf Grund des Modells der Fransenmicellen in einem Kristalliten Ketten verschiedener Länge als Komponenten nicht definierbar sind. Darüber hinaus ist diese Möglichkeit direkt experimentell widerlegt worden[13]. Auch statistische[14, 15] und kinetische[13] Betrachtungen zeigen, daß der molekulare Mechanismus des Schmelzens der Hochpolymeren sich grundlegend von dem einer Umwandlung I. Ordnung unterscheidet. Diese

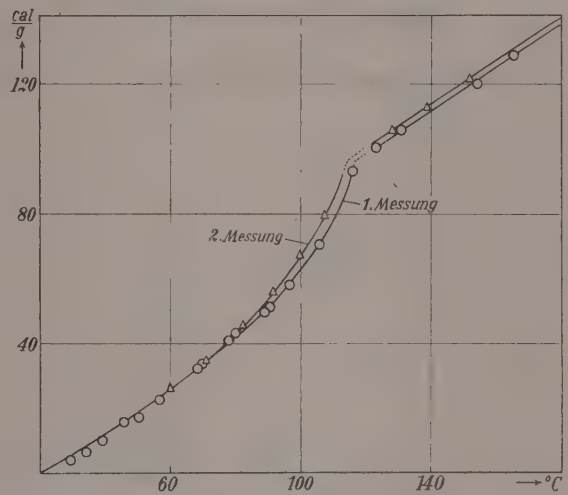


Abb. 10. Enthalpie von Polyäthylen als Funktion der Temperatur. Nach Richards u. Mitarb., Trans. Faraday Soc. **41** (1945) 56.

Ergebnisse führen zwangsläufig zu der Folgerung, daß ein partiell kristallisierter hochpolymerer Stoff im Sinne der Thermodynamik als homogenes System betrachtet werden muß. Das Schmelzen und Kristallisieren stellt dann notwendig eine Umwandlung höherer Ordnung dar. Die Schwierigkeiten einer experimentellen Festlegung der Ordnung sind naturgemäß bei Hochpolymeren besonders groß. Wir wollen daher lediglich die Frage erörtern, ob auf Grund der gegenwärtig vorhandenen experimentellen und theoretischen Ergebnisse eine Beschreibung als Umwandlung II. Ordnung sinnvoll erscheint und wie das Zustandekommen derselben zu verstehen ist.

[13] K. Überreiter und H. J. Orthmann, Kolloid. Z. **132** (1953) 61.
[14] E. M. Frith und R. F. Tuckett, Trans. Faraday Soc. **40** (1944) 251.
[15] P. J. Flory, J. Chem. Phys. **17** (1949) 223.

Das Schmelzverhalten der Hochpolymeren ist besonders eingehend am Polyäthylen untersucht worden. Abb. 10 zeigt den Verlauf der Enthalpie nach Messungen von RICHARDS und Mitarbeitern[16], Abb. 11 den Verlauf der spezifischen Wärme nach neueren Messungen von DOLE und Mitarbeitern[17]. In Abb. 12 ist der Zusammenhang zwischen Temperatur und Volumen nach Messungen von HUNTER und OAKES[18] dargestellt. Abb. 13 gibt die aus Kurve I und II der Abb. 12 berechneten Ausdehnungskoeffizienten[18]. Man sieht, daß alle Kurven (innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen) den für eine Umwandlung II. Ordnung charakteristischen Verlauf zeigen, und zwar handelt es sich um einen λ-Punkt. Dieses Verhalten läßt sich nicht durch einen Ansatz von der Form der Gl. (7) erklären. DOLE und Mitarbeiter[17] haben aus ihren Messungen der spezifischen Wärme die Menge des kristallinen Anteils $1 - x$ mit Hilfe eines linearen Ansatzes der Form

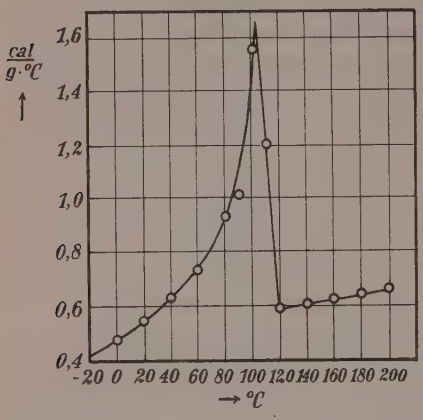


Abb. 11. Spezifische Wärme von Polyäthylen in Abhängigkeit von der Temperatur. Nach M. DOLE u. Mitarb., J. Chem. Phys. **20** (1952) 781.

$$H_m = A + Bx \qquad (25)^{19}$$

berechnet und das Ergebnis mit dem aus Dichtemessungen von HUNTER und OAKES[18] erhaltenen verglichen. In Anbetracht der prinzipiellen mit der Definition der Größe x verknüpften Unsicherheit und der Tatsache, daß es sich um Messungen an verschiedenen Prä-

[16] H. C. RAINE, R. B. RICHARDS und H. RYDER, Trans. Faraday Soc. **41** (1945) 56.

[17] M. DOLE, W. P. HETTINGER, N. R. LARSON und J. A. WETHINGTON, J. Chem. Phys. **20** (1952) 781.

[18] E. HUNTER und W. G. OAKES, Trans. Faraday Soc. **41** (1945) 49.

[19] Die von DOLE u. Mitarb.[17] angebrachte Korrektur für die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme kann in diesem Zusammenhang vernachlässigt werden.

paraten handelt, ist die Übereinstimmung nicht unbefriedigend (Abb. 14). Geht man dagegen von einem der Gl. (7) entsprechenden Ansatz aus, so erhält man beispielsweise für — 20° C einen kristallinen Anteil von nur 25%.

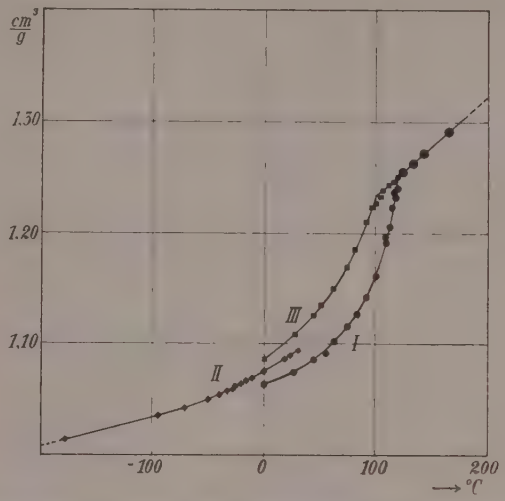


Abb. 12. Spezifisches Volumen von Polyäthylen in Abhängigkeit von der Temperatur. Nach Hunter und Oakes, Trans. Faraday Soc. 41 (1945) 49.

Es handelt sich bei dem Schmelzen der Hochpolymeren daher zweifellos nicht um einen kooperativen Ordnungseffekt von der in Abschnitt 1 besprochenen Art. An Hand eines primitiven Modells, das von Alfrey und Mark[20] diskutiert wurde, läßt sich aber zeigen, daß die Erscheinungen sich im Sinne der in Abschnitt 2 skizzierten Theorie qualitativ ver-

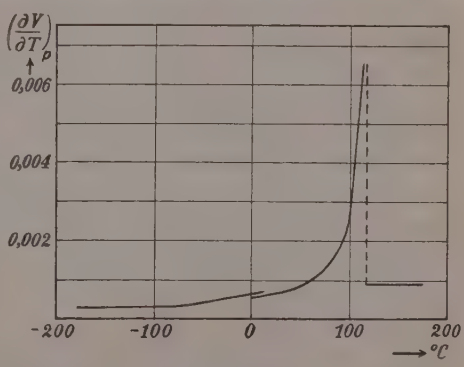


Abb. 13. Ausdehnungskoeffizient von Polyäthylen in Abhängigkeit von der Temperatur. Nach Hunter und Oakes, Trans. Faraday Soc. 41 (1945) 49.

[20] T. Alfrey und H. Mark, J. Phys. Chem. 46 (1942) 112.

stehen lassen. Wir nehmen an, daß in kristallinen Hochpolymeren gewisse Teile einer Kette gestreckt in gittermäßig geordneten Bezirken liegen, während die dazwischen liegenden Teile eine größere Beweglichkeit und mehr oder weniger verknäulte Gestalt besitzen. Zwischen den amorphen Kettenteilen soll eine Wechselwirkung irgendwelcher Art nicht stattfinden, so daß es genügt, eine einzelne Kette zu betrachten. Das Wachstum der Kristallite erfolgt von zwei

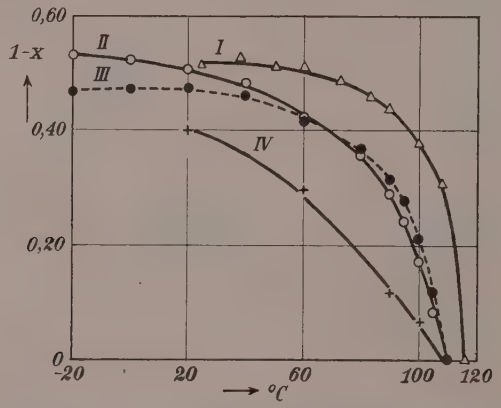


Abb. 14. Kristalliner Anteil von Polyäthylen in Abhängigkeit von der Temperatur. Kurve I: Aus Dichtemessungen nach Daten von HUNTER und OAKES, Trans. Faraday Soc. **41** (1945) 49. Kurve II: Aus Messungen der spezifischen Wärme. Kurve III: Aus Messungen der spezifischen Wärme an gezogenem Material. Kurve IV: Aus röntgenographischen Untersuchungen. Nach DOLE u. Mitarb., J. Chem. Phys. **20** (1952) 781.

fixierten Punkten aus, deren Entfernung L sei und zwischen denen P' Kettenglieder liegen. Der für uns wesentliche Gesichtspunkt ist die Änderung der Konfigurationsentropie beim Aufschmelzen der Kristallite. Diese Verhältnisse lassen sich qualitativ mit Hilfe der Kuhnschen Statistik des einzelnen Fadenmoleküls[21] überblicken, wenn wir voraussetzen, daß die Zahl der zwischen zwei Kristalliten liegenden amorphen Kettenglieder $P'x$ hinreichend groß ist. Danach ist allgemein für eine Kette von Z Gliedern der Länge e bei einem Abstand h der Kettenenden die Entropie

$$S = k \ln W = -k\left[\frac{3}{2}\ln Z + \frac{3}{2}\frac{h^2}{Zl^2} - 2\ln h\right] + \text{const.} \qquad (26)$$

[21] W. KUHN, Kolloid. Z. **68** (1934) 2.

In unserem Falle ist $Z = P'x$ und $h = L - P'l(1-x)$.

Setzt man diese Werte in Gl. (26) ein, so ergibt sich für die auf die Einzelkette bezogene Konfigurationsentropie des amorphen Anteils (bis auf eine von x unabhängige Größe)

$$S_{ac} = -k\{\tfrac{3}{2}\ln P'x + \tfrac{3}{2}\frac{[L-P'l(1-x)]^2}{P'xl^2} - 2\ln[L-P'l(1-x)]\} \quad (27)$$

oder schematisch geschrieben

$$S_{ac} = Ax + Bx^{-1} + C\ln x + D\ln(a - bx). \quad (28)$$

Dieser Ausdruck ergibt bei vernünftiger Wahl der Parameter in der Tat einen sich über einen Temperaturbereich erstreckenden Schmelzvorgang, der bei einer endlichen Temperatur T_{II} abgeschlossen ist. Für eine Diskussion von Einzelheiten ist das Modell naturgemäß

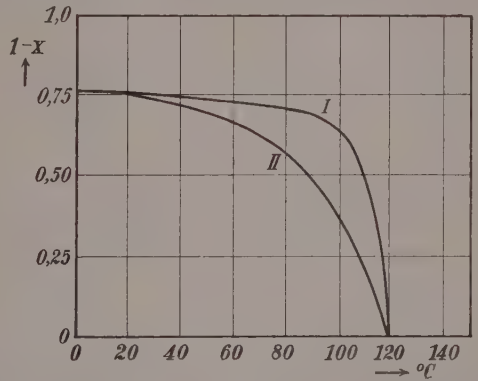


Abb. 15. Kristalliner Anteil des Polyäthylens in Abhängigkeit von der Temperatur. Kurve I: Berechnet nach der Theorie von Frith und Tuckett. Kurve II: Experimentelle Ergebnisse von Richards u. Mitarb.

zu primitiv. Die genaueren Theorien von Frith und Tuckett[14] sowie Flory[15] führen jedoch auf das typische Bild eines λ-Punktes (die Flory'sche Theorie allerdings nur für endliche Kettenlängen). Die Ursache desselben liegt hier somit in einem reinen Entropieeffekt. Der kooperative Charakter beruht in erster Linie darauf, daß ein einzelner aus dem Gitter austretender Kettenbaustein nicht für sich, sondern als Glied einer Kette in den amorphen Bereich übergeht, deren Entropie von der Zahl der Kettenglieder und dem Abstand der Kettenenden abhängt.

Als Beispiel zeigt Abb. 15 den nach der Theorie von Frith und Tuckett[14] berechneten kristallinen Anteil in Abhängigkeit von der

Temperatur zusammen mit experimentellen Daten für Polyäthylen[16]. Sie entspricht qualitativ der aus dem einfachen Ansatz Gl. (15) berechneten Abb. 6. Die genannten Theorien sind allerdings noch in manchen Beziehungen unbefriedigend und können nicht als systematische Näherungen betrachtet werden, wie sie für die in Abschnitt 1 behandelten kooperativen Ordnungseffekte vorliegen[5]. Trotzdem erscheint es auf Grund der bisherigen experimentellen und theoretischen Ergebnisse gerechtfertigt, das Schmelzen und Kristallisieren der Hochpolymeren als Umwandlung II. Ordnung zu betrachten, die sich in nullter Näherung als reiner Entropieeffekt darstellt.

Aus dem Metall-Laboratorium der Metallgesellschaft A.G., Frankfurt am Main.

Ein Konzentrationsumschlag der Fluoreszenz.

Von

Th. Förster und **K. Kasper.**

Mit 1 Abbildung im Text.

(Eingegangen am 21. 1. 54.)

An Lösungen von Pyren und einigen seiner Derivate haben wir eine ungewöhnliche Konzentrationsabhängigkeit des Fluoreszenzspektrums beobachtet. Die Fluoreszenz des Pyrens ist in Isopropylalkohol, Benzol und anderen organischen Lösungsmitteln bei Konzentrationen unterhalb $1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l violett und besitzt eine ausgeprägte spektrale Struktur. Oberhalb dieser Konzentration erscheint im Spektrum außerdem eine strukturlose blaue Komponente, deren Intensität bei weiterer Konzentrationserhöhung auf Kosten der violetten Komponente zunimmt. Von etwa $1 \cdot 10^{-2}$ molarer Lösung an ist die violette Komponente kaum noch sichtbar, während die Intensität der blauen einem Maximalwert zustrebt. Mit zunehmender Konzentration erfolgt demnach an Stelle der bei anderen Stoffen auftretenden Konzentrationslöschung ein Umschlag des Fluoreszenzspektrums. Im Gegensatz dazu zeigt das Absorptionsspektrum im Bereich zwischen $1 \cdot 10^{-4}$ und $1 \cdot 10^{-2}$ molarer Lösung keine wesentlichen Veränderungen. Die blaue Fluoreszenz unterscheidet sich deutlich von derjenigen des kristallisierten Pyrens, die zwar auch keine Struktur besitzt, aber bei kürzeren Wellen liegt.

In Abb. 1 sind die beiden Fluoreszenzkomponenten des Pyrens in Benzol bei einer Konzentration von $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l wiedergegeben. Das benutzte Präparat („Pyren weiß“ der Gesellschaft für Teerverwertung, Duisburg-Meiderich) wurde durch Vakuumsublimation und Umkristallisation aus Methylalkohol weiter gereinigt. Es schmilzt bei 156° C (korr.) und zeigt an Aluminiumoxyd eine einheitliche chromatographische Zone. Die Lösung wurde sorgfältig von Sauerstoff befreit. Zur Fluoreszenzerregung wurde eine Quecksilberhochdrucklampe S 80 der Hanauer Quarzlampengesellschaft mit einer Filterkombination (Lösungen von Nickel- und Kobaltsulfat, Kalium-

biphthalat und Filterglas UG 5 der Firma SCHOTT und Gen.) zur Isolierung der Wellenlänge 3130 Å benutzt. Die Einstrahlung geschah schräg durch die ebene Vorderfläche einer 1 cm tiefen Quarzküvette. Das Spektrum des durch die gleiche Fläche senkrecht austretenden Fluoreszenzlichtes wurde mit Hilfe eines automatischen Spektralphotometers auf dem Leuchtschirm eines BRAUNschen Rohres wiedergegeben.

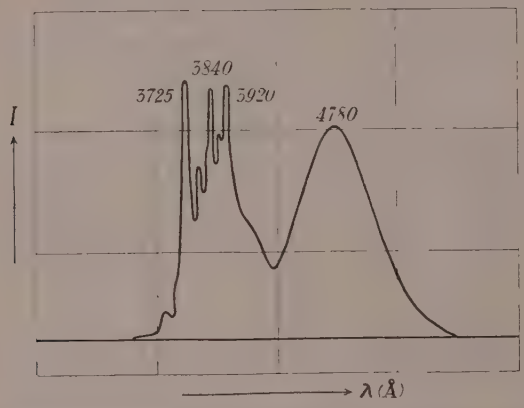


Abb. 1. Fluoreszenzspektrum des Pyrens im Umschlagbereich (Lösung in Benzol, $c = 2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l)

Beide Komponenten des Fluoreszenzspektrums erscheinen sofort bei der Bestrahlung und werden in deren Verlauf nicht merklich verändert. Erregung mit 3650 Å gibt das gleiche Intensitätsverhältnis zwischen violetter und blauer Komponente. In benzolischer Lösung, in welcher der Umschlag bis zu einer Konzentration von 0,1 Mol/l verfolgt werden kann, lassen sich die für vollständige Absorption korrigierten Intensitäten I und I' der violetten und blauen Komponente in ihrer Konzentrationsabhängigkeit durch folgende Beziehungen wiedergeben:

$$I = \frac{I_{\max}}{1 + \frac{c}{c_h}}, \qquad I' = \frac{I'_{\max}}{1 + \frac{c_h}{c}}.$$

Dabei hat die Halbwertskonzentration c_h des Umschlages einen Wert von etwa $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l.

Die in verdünnter Lösung auftretende violette Fluoreszenzkomponente ist zweifellos dem Pyrenmolekül selbst zuzuschreiben. Gegen die

naheliegende Vermutung, daß die blaue Komponente der konzentrierteren Lösung von einer Verunreinigung herrühre, spricht außer der Übereinstimmung der mit verschieden gereinigten Präparaten (Umkristallisation, Vakuumsublimation und chromatographische Adsorption) erhaltenen Ergebnisse auch der Konzentrationsverlauf des Umschlages. Dieser läßt sich dagegen unter der Annahme deuten, daß der Träger der blauen Komponente durch einen bimolekularen Prozeß zwischen zwei Pyrenmolekülen entsteht. Von diesen muß eines angeregt sein, da das Absorptionsspektrum konzentrierter Lösungen keine entsprechende Veränderung der unangeregten Moleküle erkennen läßt.

Wir nehmen deshalb als Träger der blauen Fluoreszenzkomponente ein angeregtes Doppelmolekül an, das aus je einem angeregten und einem unangeregten Pyrenmolekül entsteht und nach seiner Desaktivierung wieder zerfällt. Dies ist der gleiche Mechanismus, der bei einfachen aromatischen Verbindungen (im Gegensatz zu typischen Farbstoffen) für die Konzentrationslöschung der Fluoreszenz angenommen wird. Von diesem Typus der Konzentrationslöschung unterscheidet sich der von uns gefundene Konzentrationsumschlag der Fluoreszenz nur durch das Fluoreszenzvermögen des entstehenden Doppelmoleküls.

Die ausführliche Veröffentlichung der Ergebnisse soll an anderer Stelle erfolgen. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung wertvoller Leihgaben, Herrn Dipl. Phys. J. Schön (Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen) für die Entwicklung des von uns benutzten automatischen Spektralphotometers und Herrn Dr. E. Lippert für seine Hilfe beim Betrieb dieses Gerätes. Der eine von uns dankt außerdem dem Fonds der Chemie für die Gewährung einer Studienbeihilfe.

Laboratorium für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Stuttgart.

Elektrodenpolarisation bei Überlagerung von Wechselstrom und Gleichstrom.

I. Theorie.

Von

Heinz Gerischer.

Mit 4 Abbildungen im Text.

(Eingegangen am 19. 2. 54.)

Zusammenfassung.

Das elektrische Verhalten einer Elektrode, durch die gleichzeitig Gleich- und Wechselstrom fließen, wird untersucht. Bei kleiner Amplitude des Wechselstroms kann man der Elektrode eine echte Impedanz zuordnen, deren Größe von den kinetischen Eigenschaften des Systems und von der Höhe des Gleichstroms abhängt. Diese Zusammenhänge und ihre Anwendbarkeit auf die Untersuchung von Elektrodenvorgängen werden diskutiert.

A. Einleitung.

Bei Stromdurchgang durch eine Elektrode tritt an dieser eine Potentialänderung auf, die normalerweise mit der Stromstärke anwächst. Man pflegt daher einer Elektrode einen bestimmten Widerstand zuzuordnen, den sogenannten Polarisationswiderstand. Entsprechend den mannigfachen physikalischen und chemischen Änderungen, die bei Stromfluß an einer Elektrode erfolgen, ist dieser Polarisationswiderstand eine sehr komplizierte Größe. Zu seiner Definition gehört die genaue Angabe des Meßverfahrens, von dem der Meßwert entscheidend abhängt. Polarisationswiderstände, die mit Gleichstrom gemessen werden, sind z. B. oft sehr verschieden von den mit Wechselstrom erhaltenen Werten.

Diese Unterschiede ließen erhoffen, daß man durch die Kombination beider Meßverfahren besondere Aufschlüsse über die Vorgänge an der untersuchten Elektroden gewinnen kann. Demzufolge sind auch häufig

Messungen mit Überlagerung von Wechselstrom und Gleichstrom ausgeführt worden[1–8].

Die theoretische Deutung derartiger Untersuchungen blieb jedoch bisher unvollständig. Nur GRAHAME hat sich in korrekter Weise von einem sehr allgemein gefaßten Ausgangspunkt aus mit dieser Frage beschäftigt[5a]. Im folgenden soll untersucht werden, welche Aussagen sich aus bewährten spezielleren Modellvorstellungen über die Kinetik der Elektrodenvorgänge ableiten lassen. Wir werden uns dabei auf bestimmte einfache Typen von Elektrodenreaktionen beschränken, bei denen die theoretische Behandlung der reinen Gleichstrom- oder Wechselstrompolarisation durchgeführt ist.

Aus einer einleitenden Betrachtung über eine allgemeine Eigenschaft von Polarisationswiderständen an Elektroden wollen wir entnehmen, daß die quantitative Auswertung derartiger Messungen bestimmte experimentelle Bedingungen voraussetzt. Der Zusammenhang zwischen Stromstärke und Elektrodenpotential ist nämlich stets nichtlinear. Die Definition eines „Widerstandes" wird deshalb problematisch. So sind schon bei Gleichstromfluß verschiedene Arten von Definitionen eines Polarisationswiderstandes gebräuchlich[9].

Man entnimmt den Widerstand hier aus der stationären Stromspannungskurve und kann einmal einen formalen Polarisationswiderstand bilden mit:

$R_f = \frac{\varepsilon(i) - \varepsilon(i=0)}{i}$; $\varepsilon(i)$ = Elektrodenpotential bei Stromdichte i.

Andererseits benutzt man gern den differentiellen Polarisationswiderstand:

$R_d = \frac{d\,\varepsilon(i)}{d\,i}$. (Beide Widerstände hängen von i bzw. ε ab.)

---

[1] F. HALLA, Z. Elektrochem. **35** (1929) 838.

[2] R. H. MÜLLER, R. L. GARMAN, M. E. DROZ und J. PETRAS, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **10** (1938) 339.

[3] J. BOEKE und H. VAN SUCHTELEN, Z. Elektrochem. **45** (1939) 753.

[4] P. DOLIN und B. ERSCHLER, Acta physicochim. URSS **13** (1940) 747.

[5] D. C. GRAHAME, J. Amer. chem. Soc. **63** (1941) 1207; Chem. Reviews **41** (1947) 441.

[5a] D. C. GRAHAME, J. electrochem. Soc. **99** (1952), 370 C.

[6] B. BREYER und F. GUTMANN, Discuss. Faraday Soc. **1** (1947) 19.

[7] H. A. LAITINEN, Ann. Rev. of Phys. Chem. **1** (1950) 309.

[8] A. EUCKEN und B. WEBLUS, Z. Elektrochem. **55** (1951) 114; E. WICKE. und B. WEBLUS, Z. Elektrochem. **56** (1952) 169.

[9] E. LANGE, Z. Elektrochem. **55** (1951) 76.

Beim Wechselstrom-Scheinwiderstand stoßen wir auf noch größere Schwierigkeiten. An der Elektrode treten bei Wechselstromfluß Phasenverschiebungen zwischen Strom und Potential auf, die einer kapazitiven Komponente entsprechen. Wir müssen hier also von einer „Polarisationsimpedanz" sprechen. Wegen der nichtlinearen Charakteristik des Systems hängt der Scheinwiderstand stark von der Amplitude des Wechselstromes ab. Zugleich erfolgt an der Elektrode eine Frequenzaufspaltung. Trotz sinusförmigen Stromverlaufs wird der zeitliche Spannungsverlauf nichtsinusförmig verzerrt. Außerdem erhält man Gleichrichtereffekte.

Man kann diese Verzerrungen sehr leicht auf einem Oszillographen sichtbar machen[10, 11].

Qualitativ können solche Untersuchungen sehr aufschlußreich sein, ihre quantitative Ausdeutung ist dagegen nahezu hoffnungslos. Deshalb ist es unbedingt notwendig, für quantitative Messungen die Wechselstromamplitude so klein zu halten, daß man die Nichtlinearität der Elektrodencharakteristik vernachlässigen kann. Nur unter diesen Voraussetzungen kann man der Elektrode eine echte Impedanz zuordnen.

Die so definierte Polarisationsimpedanz entspricht im Prinzip dem differentiellen Polarisationswiderstand für Gleichstrom. Beide sind abhängig vom Elektrodenpotential, bzw. von dem Betrage des Gleichstroms. Als Elektrodenpolarisation bei Überlagerung von Gleichstrom und Wechselstrom wollen wir daher im folgenden nur behandeln die Eigenschaften der Elektrodenimpedanz bei kleinen Wechselspannungen, insbesondere ihre Abhängigkeit vom Gleichstrom. Für letzteren wird vorausgesetzt, daß sich ein stationärer Zustand einstellt.

Wir wissen außerdem, daß Elektrodenimpedanzen frequenzabhängig sind. Eine quantitative Beschreibung der Impedanz muß also die Abhängigkeit vom Gleichstrom und von der Frequenz enthalten.

In Anlehnung an frühere Untersuchungen über reine Wechselstrompolarisation[12] werden wir zeigen, daß sich die Polarisation auch hier nach ihrer Ursache aufteilen läßt in Durchtrittspolarisation und Nachlieferungspolarisation.

---

[10] D. REICHINSTEIN, Z. Elektrochem. **15** (1909) 913; **16** (1910) 916.
[11] J. SILVERMANN und A. E. REMICK, J. electrochem. Soc. **97** (1950) 335.
[12] H. GERISCHER, Z. physik. Chem. **198** (1951) 286; **201** (1952) 55.

In „Nachlieferungspolarisation" wollen wir die Polarisationserscheinungen zusammenfassen, die auf einer ungenügenden Stoffnachlieferung beruhen und zu einer Konzentrationsänderung der entladungsbestimmenden Komponenten an der Phasengrenze führen. Die bisher dafür benutzte Bezeichnung Konzentrationspolarisation kann daneben beibehalten werden, wurde aber früher häufig in engerem Sinn allein für die Konzentrationsänderungen benutzt, die durch gehemmte Transportvorgänge (Diffusion, Konvektion, Überführung) zustande kommen. Wir wollen für diesen Spezialfall den Ausdruck „Transportpolarisation" vorschlagen.

In „Nachlieferungspolarisation" soll auch die Nachlieferung durch gehemmte, vorgelagerte Reaktionen miterfaßt werden. Außerdem scheint diese Wortprägung konsequenter, da sie die kinetische Ursache der Polarisationserscheinung kennzeichnet und in völliger Analogie zur Durchtrittspolarisation steht. (Vergleiche auch die spezielleren Begriffsbildungen: Diffusionspolarisation, Reaktionspolarisation bei K. J. Vetter[13].)

Für die Nachlieferungspolarisation müssen verschiedene Fälle unterschieden werden, je nach den Vorgängen, die sich vor dem Entladungsschritt abspielen. Wir behandeln hier unter bestimmten vereinfachenden Voraussetzungen:

a) Nachlieferung durch reine Transportvorgänge (Diffusion und Konvektion).
b) Nachlieferung durch vorgelagerte homogene Reaktion mit Diffusion und Konvektion.
c) Nachlieferung durch vorgelagerte heterogene Reaktion mit Diffusion und Konvektion.

Noch kompliziertere Reaktionsmechanismen können analog behandelt werden, dürften in der Praxis jedoch schwer analysierbar sein.

Nach der Entwicklung der theoretischen Grundlagen in diesem 1. Teil der Untersuchung sollen in einem folgenden Teil experimentelle Beispiele gegeben werden.

B. Qualitative Diskussion der Behandlungsweise.

Unsere Elektrode sei als eine Ebene angenommen, vor der sich senkrecht mit gleichem Querschnitt der Elektrolyt erstrecke. Alle Transportvorgänge lassen sich in diesem Modell eindimensional behandeln. An der Elektrode soll nur ein Entladungsprozeß stattfinden. Wir wollen voraussetzen, daß sich bei Gleichstromfluß ein stationärer Zustand einstellt. Da der Strom Konzentrationsänderungen hervor-

[13] K. J. Vetter, Z. Elektrochem. 55 (1951) 121; 56 (1952) 931.

ruft, läßt sich das nur bei definierter Rührung im Elektrolyten erreichen. Dadurch werden die Konzentrationen im Innern der Lösung konstant gehalten. Vor der Elektrode stellt sich im Zusammenwirken von Elektrodenumsatz und Nachlieferungsvorgängen bei reinem Gleichstrom ein stationärer Konzentrationsverlauf ein.

Der Ablauf der Transportvorgänge soll durch die Annahme einer NERNSTschen Diffusionsschicht wiedergegeben werden. Wenn Transport durch elektrische Überführung mit Hilfe eines Fremdelektrolytüberschusses ausgeschlossen ist, so heißt dies, daß innerhalb der Diffusionsschicht der Transport vorherrschend durch Diffusion, außerhalb vorherrschend durch Konvektion bewirkt wird. Die Dicke δ der NERNSTschen Diffusionsschicht gibt die Stelle an, wo Diffusion und Konvektion etwa gleichviel zum Transport beitragen[14].

Da der Anteil der Konvektion zur Elektrode hin linear abfällt, beträgt er im Abstand $\delta/10$ nur noch etwa 5%. Man kann also bis dahin ohne wesentlichen Fehler so rechnen, als ob sich nur Diffusionsvorgänge abspielten. Der Konzentrationsverlauf in diesem engeren Diffusionsbereich vor der Elektrode läßt sich dann mit Hilfe der Diffusionsgleichungen und der entsprechenden Randbedingungen für den betreffenden Reaktionstyp angenähert errechnen. Das gilt auch für die Konzentrationswellen, die der Wechselstrom hervorruft.

Der überlagerte Wechselstrom verursacht nämlich neben den periodischen Abweichungen vom mittleren Polarisationspotential, das sich an der Elektrode durch den Gleichstrom eingestellt hat, gleichzeitig durch die periodischen Schwankungen des Stoffumsatzes an der Phasengrenze periodische Abweichungen vom stationären Konzentrationsverlauf. Diese breiten sich in Form einer rasch abklingenden Konzentrationswelle ins Innere der Lösung aus. Wir werden bei der quantitativen Durchführung zeigen können, daß sich bei hinreichend kleiner Amplitude des Wechselstroms die Wirkungen von Wechselstrom und Gleichstrom unabhängig überlagern. Dadurch läßt sich die quantitative Behandlung in ihrem mathematischen Formalismus im wesentlichen auf die bereits bekannten Fälle der reinen Wechselstrompolarisation zurückführen.

Wir werden die Amplitude der Konzentrationsschwankungen an der Elektrode und ihre Phasenbeziehung zum Strom errechnen. Daraus kann man den Anteil der Nachlieferungspolarisation an der gesamten

[14] W. VIELSTICH, Z. Elektrochem. 57 (1953) 646.

Polarisationsimpedanz ermitteln, zu dem sich, wie im folgenden Abschnitt gezeigt werden soll, noch der Anteil der Durchtrittspolarisation und die Wirkung der elektrischen Doppelschicht an der Phasengrenze addiert.

C. Die Polarisationsimpedanz.

(Allgemeine Ableitung.)

Die Polarisationsimpedanz einer Elektrode setzt sich aus zwei Anteilen zusammen, die für den Stromfluß parallel geschaltet erscheinen. Für jede Potentialänderung ist eine Ladungsänderung in der elektrischen Doppelschicht an der Phasengrenze erforderlich. Im idealen Fall verhält sich die Doppelschicht wie ein verlustfreier Kondensator. Meist treten jedoch auch bei der Aufladung der Doppelschicht Verluste auf, deren Ursache noch wenig untersucht ist. Wir wollen diesen Anteil der Polarisationsimpedanz als Doppelschichtimpedanz bezeichnen. Sie ist vorwiegend kapazitiv bestimmt und wird uns hier nicht näher beschäftigen.

Uns interessiert vorwiegend der Anteil der Polarisationsimpedanz, der durch den Entladungsprozeß hervorgerufen wird. Wir wollen ihn als „Entladungsimpedanz“* bezeichnen. Das Ersatzschaltbild der Polarisationsimpedanz einer Elektrode ist in Abb. 1 aufgezeichnet.

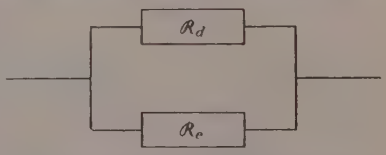


Abb. 1. Aufteilung der Polarisationsimpedanz einer Elektrode.
$\mathfrak{R}_d$ = Doppelschicht-Impedanz;
$\mathfrak{R}_e$ = Entladungs-Impedanz.

Die Entladungsimpedanz gibt Amplitudenverhältnis und Phasenbeziehung zwischen der an der Elektrode auftretenden Wechselspannung $\Delta\varepsilon$ und dem durch die Elektrode fließenden Wechselstrom Δj an. So gilt definitionsgemäß:

$$\mathfrak{R}_e = \frac{\Delta\varepsilon}{\Delta j}.$$

Um diese formale Beziehung physikalisch interpretieren zu können, müssen wir den Zusammenhang zwischen j und ε, bzw. Δj und $\Delta\varepsilon$ untersuchen.

* Die Entladungsimpedanz wurde früher[12] als „kinetischer Polarisationswiderstand“ oder „kinetische Polarisationsimpedanz“ bezeichnet. Diese umständlichen Benennungen sollen jetzt ersetzt werden.

Für den Durchtrittsstrom hat sich eine zuerst von BUTLER[15], bzw. von ERDEY-GRUZ und VOLMER[16] aufgestellte kinetische Gleichung bewährt, die hier in folgender Modifikation[17] angewandt werden soll:

$$j = j_0\left(\frac{c_r}{{}_0c_r}\cdot e^{\alpha\frac{n}{\Phi}\eta} - \frac{c_{ox}}{{}_0c_{ox}}\cdot e^{-(1-\alpha)\frac{n}{\Phi}\eta}\right) \tag{1}$$

j_0 = Austauschstromdichte beim Gleichgewichtspotential.

c_r, c_{ox} = Konzentration der entladungsbestimmenden reduzierenden oder oxydierenden Komponenten an der Elektrode.

${}_0c_r$, ${}_0c_{ox}$ = Konzentrationen im Gleichgewicht (bei $j = 0$).

α = Durchtrittsfaktor.

$\Phi = \frac{RT}{\mathfrak{F}}$ = 25,6 mV bei 25° C.

n = Zahl der ausgetauschten Ladungen bei der Elektrodenreaktion.

$\eta = \varepsilon - \varepsilon_0$ = Überspannung.

ε_0 = Gleichgewichtspotential.

Im stationären Zustand bei Gleichstrom ist der Durchtrittsstrom j gleich dem Elektrolysestrom $\bar{j}$. Vor der Elektrode stellt sich eine bestimmte Konzentration $\bar{c}$ $(\bar{j})$ ein. Daher gilt:

$$\bar{j} = j_0\left[\frac{\bar{c}_r(\bar{j})}{{}_0c_r}\cdot e^{\alpha\frac{n}{\Phi}\bar{\eta}(\bar{j})} - \frac{\bar{c}_{ox}(\bar{j})}{{}_0c_{ox}}\cdot e^{-(1-\alpha)\frac{n}{\Phi}\bar{\eta}(\bar{j})}\right] = j^+ - j^-. \tag{2}$$

Wir wollen nun bei Überlagerung von Wechselstrom j aufteilen in eine Gleichstrom- und eine Wechselstromkomponente. Dazu schreiben wir Gl. (1) in der Form:

$$j = j_0\left[\frac{\bar{c}_r + \Delta c_r}{{}_0c_r}\cdot e^{\alpha\frac{n}{\Phi}(\bar{\eta}+\Delta\eta)} - \frac{\bar{c}_{ox}+\Delta c_{ox}}{{}_0c_{ox}}\cdot e^{-(1-\alpha)\frac{n}{\Phi}(\bar{\eta}+\Delta\eta)}\right] \tag{3}$$

Unter der Voraussetzung $\Delta c << \bar{c}$ und $\Delta\eta << \frac{\Phi}{n}$ kann man Gl. (3)

[15] J. A. V. BUTLER, Trans. Faraday Soc. **19** (1924) 729.
[16] T. ERDEY-GRUZ und M. VOLMER, Z. physik. Chem. A **150** (1930) 203.
[17] H. GERISCHER, Z. Elektrochem. **55** (1951) 98.

entwickeln und erhält unter Benutzung von Gl. (2) und Vernachlässigung kleiner Größen zweiter Ordnung:

$$\begin{aligned} j &\approx \bar{j} + j_0 \left[\left(\alpha \frac{\bar{c}_r}{{}_0c_r} e^{\alpha \frac{\Phi}{n} \bar{\eta}} + (1-\alpha) \frac{\bar{c}_{ox}}{{}_0c_{ox}} e^{-(1-\alpha)\frac{n}{\Phi}\bar{\eta}} \right) \frac{n}{\Phi} \Delta\eta \right. \\ &\qquad \left. + \frac{\Delta c_r}{{}_0c_r} e^{\alpha \frac{n}{\Phi}\bar{\eta}} - \frac{\Delta c_{ox}}{{}_0c_{ox}} e^{-(1-\alpha)\frac{n}{\Phi}\bar{\eta}} \right] \qquad (4) \\ &= \bar{j} + \left[(\alpha j^+ + (1-\alpha)\cdot j^-) \frac{n}{\Phi} \Delta\eta + j^+ \frac{\Delta c_r}{\bar{c}_r} - j^- \frac{\Delta c_{ox}}{\bar{c}_{ox}} \right] \\ &= \bar{j} + \Delta j. \end{aligned}$$

Wir vermuten, daß unser oben gewonnenes Δj die reine Wechselstromkomponente darstellt und sowohl Δc_r wie Δc_{ox}, die durch den Wechselstrom verursachten Abweichungen von der stationären Konzentration an der Elektrode, wie bei reiner Wechselstrompolarisation[12] diesem Δj proportional sind. Wir machen den Ansatz (dessen Berechtigung später für die verschiedenen Fälle der Nachlieferungspolarisation noch bewiesen werden muß):

$$\frac{\Delta c_r}{\bar{c}_r} = -h \cdot \Delta j \qquad \frac{\Delta c_{ox}}{\bar{c}_{ox}} = +g \cdot \Delta j, \qquad (5)$$

worin g und h komplexe Faktoren sind.

Setzen wir Gl. (5) in Gl. (4) ein und bilden den Ausdruck $\frac{\Delta\eta}{\Delta j}$, so haben wir die Entladungsimpedanz gewonnen. Wir erhalten:

$$\begin{aligned} \Re_e &= \underbrace{\frac{\Phi}{n} \cdot \frac{1}{\alpha j^+ + (1-\alpha) j^-}}_{R_D} + \underbrace{\frac{\Phi}{n} \left(\frac{j^+}{\alpha j^+ + (1-\alpha) j^-} h + \frac{j^-}{\alpha j^+ + (1-\alpha) j^-} g \right)}_{\Re_N} \qquad (6) \end{aligned}$$

Es ist also auch hier möglich, die Entladungsimpedanz aufzuteilen in den rein Ohmschen Durchtrittswiderstand R_D und die Nachlieferungsimpedanz $\Re_N$. Beide sind vom Gleichstrom, genauer von den anodischen und kathodischen Teilströmen abhängig. Bei $\bar{j} = 0$ ist $j^+ = j^- = j_0$. Wir sehen, daß unsere Beziehung (6) die früher abgeleitete Entladungsimpedanz für reine Wechselstrompolarisation[12] als Spezialfall enthält*.

* Die hier abgeleitete Impedanz hat die Dimension $\Omega \cdot \mathrm{cm}^2$. Für eine Elektrode mit der Fläche Q ist die gemessene Impedanz $\Re'_e = \frac{\Re_e}{Q}$. Im folgenden sind alle Impedanzen auf 1 cm^2 bezogen.

Während R_D schon vollständig durch die kinetischen Eigenschaften des Systems ausgedrückt ist, bleiben in $\Re_Y$ noch die Faktoren g und h zu ermitteln. Diese Größen werden von den Konzentrationsschwankungen an der Elektrode bestimmt, die wir im folgenden Abschnitt für die verschiedenen vorhin genannten Fälle der Nachlieferungspolarisation untersuchen wollen.

D. Der Konzentrationsverlauf vor der Elektrode.

Der Strom verursacht vor der Elektrode Konzentrationsänderungen, die sich ins Innere der Lösung hinein ausbreiten. Für reinen Gleichstrom stellt sich bei Rührung des Elektrolyten ein stationärer Konzentrationsverlauf ein, bei dem in einem bestimmten Abstand von der Elektrode die ursprüngliche Konzentration erhalten bleibt. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, die durch Diffusion und Konvektion verursachten Transportphänomene durch die Modellvorstellung der NERNSTschen Diffusionsschicht[14, 18–21] mit einer Dicke δ zu charakterisieren. Mit diesem Modell kann man die Konzentration unmittelbar an der Elektrode berechnen.

Ein zusätzlicher Wechselstrom verursacht von der Elektrode ausgehende, gedämpfte Konzentrationswellen, die sich bei hinreichend kleiner Amplitude, wie wir noch zeigen werden, dem stationären Konzentrationsverlauf unabhängig überlagern. Diese Konzentrationswellen lassen sich berechnen, wenn man annehmen darf, daß sie in einem Bereich der Diffusionsschicht abgeklungen sind, in dem der Transport tatsächlich fast ausschließlich durch Diffusion erfolgt, also etwa bis zu $\delta/10$. Die Eindringtiefe der Konzentrationswellen nimmt mit abnehmender Frequenz des Wechselstromes zu. Die obige Bedingung ergibt daher eine untere Grenze für die Frequenz des Wechselstromes, bis zu der unsere Voraussetzungen erfüllt sind.

Mit dem so umrissenen Modell wollen wir nun den Konzentrationsverlauf an der Elektrode berechnen. Wir betrachten analog zur früheren Behandlung der reinen Wechselstrompolarisation verschie-

[18] J. N. AGAR, Discuss. Faraday Soc. **1** (1947) 26.
[19] B. LEVICH, Discuss. Faraday Soc. **1** (1947) 37.
[20] L. L. BIRCUMSHAW und A. C. RIDDIFORD. Quart. Rev. (Chem. Soc. London) **6** (1952) 157.
[21] C. W. TOBIAS, M. EISENBERG und C. R. WILKE. J. electrochem. Soc. **99** (1952) 359C.

dene Typen der Stoffnachlieferung ohne und mit vorgelagerten Reaktionen. Wo nichts anderes gesagt ist, wird als Beispiel der Nachlieferungsvorgang für die oxydierende Komponente behandelt werden.

I. Transport ohne vorgelagerte Reaktion.

Dieser Fall entspricht der „reinen Diffusion" in der früheren Darstellung der Wechselstrompolarisation[12]. Wir rechnen auch in unserem Modell so, als ob in der Diffusionsschicht nur Diffusion stattfände, d. h. es muß dort die Differentialgleichung der Diffusion mit den entsprechenden Randbedingungen erfüllt sein. Wir betrachten nur den eindimensionalen Fall.

Es gilt hier in der Diffusionsschicht:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\,\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{mit} \quad \begin{matrix} x = 0: \dfrac{\partial c}{\partial x} = -\dfrac{j}{Dn\mathfrak{F}} \\ x = \delta: c = {}_0c \end{matrix} \tag{7}$$

j ist der Durchtrittsstrom, den wir aufspalten in einen konstanten Gleichstrom $\bar{j}$ und den Wechselstrom Δj:

$$j = \bar{j} + \Delta j \qquad \Delta j = \Delta j_m \cdot e^{i\omega t} \tag{8}$$

Für die verschwindende Wechselstromkomponente stellt sich eine stationäre Konzentrationsverteilung in der Diffusionsschicht ein, die wir mit $\bar{c}(x, j)$ bezeichnen wollen. Für $\bar{c}$ gilt gemäß Gl. (7):

$$D\,\frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial x^2} = 0; \quad x = 0: \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} = -\frac{\bar{j}}{Dn\mathfrak{F}}$$
$$x = \delta: \bar{c} = {}_0c \tag{9}$$

Wir teilen nun $c(x, t)$ bei Überlagerung von Wechselstrom und Gleichstrom auf in:

$$c(x, t) = \bar{c}(x, \bar{j}) + \Delta c(x, t) \tag{10}$$

und erhalten nach Einsetzen in Gl. (7) unter Benutzung von Gl. (8) und Gl. (9):

$$\frac{\partial \Delta c}{\partial t} = D\,\frac{\partial^2 \Delta c}{\partial x^2}; \quad \text{mit} \quad \begin{matrix} x = 0: \dfrac{\partial \Delta c}{\partial x} = -\dfrac{\Delta j}{D \cdot n \cdot \mathfrak{F}} \\ x = \delta: \Delta c = 0 \end{matrix} \tag{11}$$

Aus Gl. (9) ergibt sich, wie lange bekannt ist (siehe Anm. 12), die Konzentration unmittelbar an der Elektrode zu:

$$\bar{c}\,(x = 0) = {}_0c\left(1 + \frac{\delta}{n\mathfrak{F} \cdot D \cdot {}_0c}\,\bar{j}\right) = {}_0c\left(1 + \frac{\bar{j}}{j_{gr}}\right)$$
$$j_{gr} = \frac{n\mathfrak{F} \cdot D_0 c}{\delta} = \text{Grenzstrom.} \tag{12}$$

Die Differentialgleichung (11) entspricht völlig dem früher behandelten Fall für reinen Wechselstrom. Wir können die Lösung übernehmen[12] und erhalten:

$$\Delta c = \frac{1-i}{n\mathfrak{F}\sqrt{2\,D\,\omega}} \cdot e^{-\sqrt{\frac{\omega}{2D}} \cdot x} \cdot \Delta j \tag{13}$$

bzw.

$$\Delta c\,(x=0) = \frac{1-i}{n\mathfrak{F}\sqrt{2\,D\,\omega}} \cdot \Delta j = g \cdot \bar{c}_{ox} \cdot \Delta j. \tag{13a}$$

Die Lösung zeigt, daß sich die Wirkung des Gleichstroms und des Wechselstroms unter unseren Voraussetzungen unabhängig überlagern.

II. Transport mit vorgelagerter homogener Reaktion.

Wir betrachten hier wie früher[12] eine vorgelagerte Reaktion des Typs:

$$S + \nu_2 S_2 \rightleftharpoons \nu_1 S_1$$

und nehmen wieder an, der Stoff S_2 ist in so großem Überschuß vorhanden, daß man seine Konzentration als konstant betrachten darf. Zur weiteren Vereinfachung werden die Diffusionskoeffizienten der Stoffe S und S_1 gleich groß gesetzt.

Dann gilt im Diffusionsraum folgendes Differentialgleichungssystem:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\,\frac{\partial^2 c}{\partial x_2} + v \quad \text{mit } x = 0: \ \frac{\partial c}{\partial x} = -\frac{j}{n\mathfrak{F}\cdot D}$$

$$x = \delta: \ c = {}_0c \tag{14}$$

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D\,\frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} - \nu_1 \cdot v \quad \text{mit} \quad x = 0: \frac{\partial c_1}{\partial x} = 0$$

$$x = \delta: \ c_1 = {}_0c_1$$

Für die Reaktionsgeschwindigkeit v gilt:

$$v = k_b \cdot c_1^{p_1} - k_z \cdot c^p \text{ mit } k_z = k_z' \cdot {}_0c_2. \tag{15}$$

Bei Gleichstrom $\bar{j}$ allein stellt sich auch hier eine stationäre Konzentrationsverteilung ein, die wir mit $\bar{c}(x, \bar{j})$ und $\bar{c}_1(x, \bar{j})$ bezeichnen wollen. Dabei gilt Gl. (14) jetzt für $\bar{c}$ und $\bar{c}_1$ mit Ersatz von j und v durch $\bar{j}$ und $\bar{v}$ unter Gleichsetzung der zeitlichen Differentialquotienten mit 0.

$$\bar{v} = k_b \bar{c}_1^{p_1} - k_z \cdot \bar{c}^p. \tag{16}$$

Die Lösung dieses Problems ist in einer früheren Arbeit gemeinsam mit K. J. VETTER diskutiert worden[22]. Wir werden daraus die Konzentration an der Phasengrenze entnehmen.

[22] H. GERISCHER und K. J. VETTER, Z. physik. Chem. **197** (1951) 92.

Bei zusätzlichem Wechselstromfluß spalten wir wie im vorigen Abschnitt c und c_1 auf in:

$$c(x,t) = \bar{c}(x,\bar{j}) + \Delta c(x,t); \quad c_1(x,t) = \bar{c}_1(x,\bar{j}) + \Delta c_1(x,t) \tag{17}$$

und erhalten zunächst nach Einsetzen in Gl. (15):

$$v = k_b(\bar{c}_1 + \Delta c_1)^{p_1} - k_z(\bar{c} + \Delta c)^{p} . \tag{18}$$

Unter der Voraussetzung kleiner Wechselstrompolarisation gilt:

$$\Delta c_1 << \bar{c}_1 \quad \text{und} \quad \Delta c << \bar{c} .$$

Man kann daher Gl. (18) entwickeln in:

$$\begin{aligned} v &\approx \bar{v} + k_b \cdot p_1 \cdot \bar{c}_1^{\,(p_1-1)} \cdot \Delta c_1 - k_z \cdot p \cdot \bar{c}^{\,(p-1)} \cdot \Delta c \\ &= \bar{v} + a \cdot \Delta c_1 - b \cdot \Delta c \end{aligned} \tag{18a}$$

Führt man Gl. (17) und Gl. (18a) in Gl. (14) ein, so erhält man:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta c}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 \Delta c}{\partial x^2} + a \cdot \Delta c_1 - b \cdot \Delta c \\ \frac{\partial \Delta c_1}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 \Delta c_1}{\partial x^2} - \nu_1 \cdot a \cdot \Delta c_1 + \nu_1 \cdot b \cdot \Delta c \end{aligned} \tag{19}$$

mit:

$$x = 0 : \frac{\partial \Delta c}{\partial x} = -\frac{\Delta j}{n \mathfrak{F} \cdot D} ; \quad \frac{\partial \Delta c_1}{\partial x} = 0$$

$$x = \delta : \Delta c = \Delta c_1 = 0$$

Das so gewonnene Differentialgleichungssystem für Δc und Δc_1 entspricht wieder genau dem Fall der reinen Wechselstrompolarisation[12]. Auch hier überlagern sich die Wirkungen von Gleichstrom und Wechselstrom in der von uns benutzten Näherung (die für $p = p_1 = 1$ sogar exakt gilt) unabhängig voneinander.

Wir entnehmen die Konzentration $\bar{c}(x = 0)$ für stationären Gleichstrom aus der vorhin zitierten Veröffentlichung[22]. Da die dort angegebene Lösung nur für $p = p_1 = \nu_1 = 1$ im ganzen Bereich exakt gilt, wollen wir allein diesen Fall diskutieren. Wir erhalten:

$$\bar{c}\,(x=0) = {}_0c + \frac{\bar{j}}{n \cdot \mathfrak{F} \cdot D}\left[\frac{{}_0c_1}{{}_0c_1 + {}_0c} \cdot \varrho \cdot Tg\frac{\delta}{\varrho} + \frac{{}_0c}{{}_0c_1 + {}_0c} \cdot \delta\right] \tag{20}$$

$$\text{mit } \varrho = \sqrt{\frac{D}{k_z} \cdot \frac{{}_0c_1}{{}_0c_1 + {}_0c}} = \text{Dicke der „Reaktionsschicht“}$$

oder

$$\bar{c}(x=0) = {}_0c\left(1 + \frac{\bar{j}}{j_{gr}}\right) \tag{20a}$$

$$\text{mit } j_{gr} = \frac{n \cdot \mathfrak{F} \cdot D \cdot ({}_0c_1 + {}_0c)}{\delta} \cdot \frac{1}{1 + \frac{{}_0c_1}{{}_0c}\,\frac{\varrho}{\delta}\,Tg\frac{\delta}{\varrho}}$$

Die Lösung des Differentialgleichungssystems (19) ergibt für $p = p_1 = \nu_1 = 1$ analog zu der früheren Ableitung:

$$\Delta c\,(x=0) = \frac{1}{n \cdot \mathfrak{F} \cdot \sqrt{D\,({}_0c + {}_0c_1)}} \left[\frac{{}_0c_1}{\sqrt{k_z + k_b + i\omega}} + \frac{{}_0c}{\sqrt{i\omega}} \right] \cdot \Delta j$$
$$= g \cdot \bar{c}_{0x} \cdot \Delta j. \tag{21}$$

III. Transport mit vorgelagerter heterogener Reaktion.

Vorgelagerte heterogene Reaktionen können in sehr verschiedener Weise mit Transportvorgängen gekoppelt sein. Daher sollen nur zwei typische Möglichkeiten behandelt werden zum Beweis, daß man auch hier die Konzentrationsschwankungen, bei Beschränkung auf den Bereich linearer Näherungen für die kinetischen Gleichungen, analog zum Vorgehen bei reiner Wechselstrompolarisation berechnen kann.

a) Heterogene Reaktion auf einem Metall.

Das früher gewählte Beispiel des einfachsten Modells einer Einordnung entladener Metallatome ins Gitter als heterogene Reaktion ist hier wenig geeignet, weil der Gittereinbau in Wirklichkeit kinetisch weit komplizierter ist, so daß dieses Modell bei größeren Gleichströmen völlig unzureichend wird. Wir wählen daher als einfaches Beispiel eine normale heterogene Reaktion auf der Elektrodenoberfläche vom Typ: $\nu S \rightleftharpoons \nu_1 S_1$ und denken dabei etwa an den katalytischen Mechanismus der H_2-Abscheidung, wo die Rekombination $2\,H_{ad} \rightleftharpoons H_{2ad}$ eine dem Entladungsschritt $H^+ \cdot aq \rightarrow H_{ad}$ nachgelagerte heterogene Reaktion darstellt.

Im Hinblick auf dieses Beispiel sei S hier die reduzierende Komponente, seine Konzentration auf dem Metall sei $c(t)$. Den Verbleib von S_1 wollen wir nicht untersuchen, sondern nur $c_1 = \text{const} = {}_0c_1$ annehmen. Im Gleichgewicht sei $c = {}_0c$ (bei $j = v = 0$).

Dann ist die Geschwindigkeit der heterogenen Reaktion bestimmt durch:

$$v = k_r \cdot c^p - k_b \cdot {}_0c_1{}^{p_1} = k_r \cdot c^p - v_b. \tag{22}$$

Für die zeitliche Änderung von c gilt:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{j}{n \cdot \mathfrak{F}} - \nu \cdot v. \tag{23}$$

Bei Gleichstrom allein im stationären Zustand folgt aus Gl. (23):

$$\bar{v} = \frac{-j}{\nu \cdot n\,\mathfrak{F}} = k_r \bar{c}^p - v_b. \tag{24}$$

Mit Überlagerung von Wechselstrom kleiner Amplitude läßt sich Gl. (23) aufspalten in:

$$\frac{d\bar{c}}{dt} + \frac{d\,\Delta c}{dt} = -\frac{\bar{j} + \Delta j}{n\mathfrak{F}} - \nu\left[(k_r(\bar{c} + \Delta c)^p - v_b)\right]$$

$$\frac{d\,\Delta c}{dt} \approx -\frac{\Delta j}{n \cdot \mathfrak{F}} - \nu \cdot p \cdot k_r \cdot \bar{c}^{\,(p-1)} \cdot \Delta c. \qquad (25)$$

Als Lösung von Gl. (24) erhält man die stationäre Konzentration $\bar{c}$ zu:

$$\bar{c} = {}_0c \cdot \left(1 - \frac{\bar{j}}{j^+_{gr}}\right)^{1/p}; \quad j^+_{gr} = \nu \cdot n \cdot \mathfrak{F} \cdot v_b = \nu \cdot n \cdot \mathfrak{F} \cdot k^r \cdot {}_0c^p \qquad (26)$$

Aus Gl. (15) ergibt sich für die Konzentrationsschwankung Δc analog zur früheren Behandlung[12]:

$$\Delta c = -\frac{1}{n \cdot \mathfrak{F}\,(\nu \cdot p \cdot k_r \cdot \bar{c}^{\,(p-1)} + i\omega)}\,\Delta j = -h \cdot \bar{c}_r \cdot \Delta j \qquad (27)$$

b) Heterogene Reaktion mit Diffusion im Elektrolyten.

Auch hier wollen wir ein möglichst einfaches Beispiel behandeln, weil man daran das Wesentliche am besten erkennen kann. Die heterogene Reaktion laute:

$$S + S_1 = S_2; \qquad S = S_{ox}\ .$$

Dabei sei S ein Stoff, der entweder nur an der Phasengrenze auftritt oder in der Lösung nur in so geringer Konzentration vorhanden ist, daß seine Nachlieferung durch Diffusion zur Phasengrenze keine Rolle spielt. Ebenso soll in der Lösung eine homogene Reaktion des obigen Typs nicht ablaufen oder höchstens mit gegenüber der heterogenen Reaktion vernachlässigbarer Geschwindigkeit. S_1 und S_2 sollen durch Diffusion in der Diffusionsschicht zur Elektrode transportiert werden. Die Konzentrationen dieser Stoffe seien: $c(t)$, $c_1(x, t)$ und $c_2(x, t)$.

Für die Geschwindigkeit der heterogenen Reaktionen gilt dann:

$$v = k_b \cdot c \cdot c_1(x = 0) - k_b \cdot c_2(x = 0). \qquad (28)$$

Für die zeitlichen Änderungen der Konzentrationen erhält man:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{j}{n \cdot \mathfrak{F}} - v \qquad (29)$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial c_1}{\partial t} &= D_1 \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} \text{ mit } D_1\left(\frac{\partial c_1}{\partial x}\right)_{x=0} = v \\ &\quad \text{und } c_1\ (x = \infty, t) = {}_0c_1 \\ \frac{\partial c_2}{\partial t} &= D_2 \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2} \text{ mit } D_2\left(\frac{\partial c_2}{\partial x}\right)_{x=0} = -v \\ &\quad \text{und } c_2(x = \infty, t) = {}_0c_2. \end{aligned}\right\} \qquad (30)$$

Im stationären Zustand für Gleichstrom gilt $\frac{\bar{j}}{n\,\mathfrak{F}} = \bar{v}$. Alle Konzentrationen

werden zeitlich konstant zu: $\bar{c}(\bar{j})$, $\bar{c}_1(\bar{j}, x)$ und $\bar{c}_2(\bar{j}, x)$. Spalten wir die Konzentrationen bei Überlagerung von Wechselstrom wieder in der früher angegebenen Weise [siehe Gl. (10)] auf, so gelten die Gleichungen (29) und (30) jetzt in gleicher Weise für die Δc_i mit Δj und Δv, wobei man findet:

$$\Delta v \approx \bar{v}_z \left(\frac{\Delta c}{\bar{c}} + \frac{\Delta c_1}{\bar{c}_1} \right) - \bar{v}_b \cdot \frac{\Delta c_2}{\bar{c}_2} \qquad (31)$$

$$\text{mit } \bar{v}_z = k_z \cdot \bar{c} \cdot \bar{c}_1 \text{ und } \bar{v}_b = k_b \cdot \bar{c}_2$$

Für den stationären Zustand erhält man als Konzentration des entladungsbestimmenden Stoffes an der Phasengrenze:

$$\bar{c}(\bar{j}) = {}_0c \, \frac{1 + \bar{j} \left(\frac{1}{n \cdot \mathfrak{F} \cdot v_0} - \frac{1}{j_{2,\,gr}} \right)}{1 + \frac{\bar{j}}{j_{1,\,gr}}}, \qquad (32)$$

$$\bar{c}_1(\bar{j}, x = 0) = {}_0c_1 \left(1 + \frac{\bar{j}}{j_{1,\,gr}} \right); \; \bar{c}_2(\bar{j}, x = 0) = {}_0c_2 \left(1 - \frac{\bar{j}}{j_{2,\,gr}} \right)$$

mit

$$v_0 = k_z \cdot {}_0c \cdot {}_0c_1 = k_b \cdot {}_0c_2$$

$$j_{1,\,gr} = \frac{n \cdot \mathfrak{F} \cdot D_1 \cdot {}_0c_1}{\delta_1}$$

$$j_{2,\,gr} = \frac{n \cdot \mathfrak{F} \cdot D_2 \cdot {}_0c_2}{\delta_2}$$

(δ_1 und δ_2 = Dicken der Diffusionsschichten für die Stoffe S_1 bzw. S_2, die bei verschiedenen Diffusionskoeffizienten nicht gleich sind!)

Die Konzentrationsschwankung ergibt sich proportional Δj zu:

$$\Delta c = \frac{1}{n \mathfrak{F}} \cdot \frac{\Delta j}{i\omega t \, \frac{1}{\bar{c} \left(\frac{1}{\bar{v}_z} + \frac{1}{L_1} + \frac{\bar{v}_b}{\bar{v}_z} \cdot \frac{1}{L_2} \right)}} = g \cdot \bar{c} \cdot \Delta j \qquad (33)$$

mit

$$L_1 = \bar{c}_1 \sqrt{i\omega D_1} \; ; L_2 = \bar{c}_2 \sqrt{i\omega D_2}$$

Die letzte Gleichung läßt sich analog zu der früheren Ableitung[12] auch auf Reaktionen höherer Ordnung und einer beliebigen Zahl von Reaktionspartnern erweitern. Wir wollen auf die Diskussion der allgemeinen Formel jedoch verzichten.

E. Die Entladungsimpedanz in Abhängigkeit vom Gleichstrom.

Wir hatten im Abschnitt C die Polarisationsimpedanz aufgeteilt in Durchtrittswiderstand und Nachlieferungsimpedanz [siehe Gl. (6)]. In beide Größen ging die Konzentration der entladungsbestimmenden Stoffe an der Phasengrenze ein. Nachdem wir die vom Gleichstrom

hervorgerufenen stationären Konzentrationsänderungen und die vom Wechselstrom verursachten zusätzlichen Konzentrationsschwankungen für verschiedene Fälle im vorigen Kapitel abgeleitet haben, können wir nun die Polarisationsimpedanz für die behandelten Fälle aufschreiben. Dazu müssen wir die Größen g und h in Gl. (6) je nach dem Nachlieferungsmechanismus aus den Gln. (13a, 21, 27 oder 33) entnehmen. Die $\bar{c}\,(\bar{j})$ findet man entsprechend in den Gln. (12, 20, 26 oder 32). Wir wollen hier das Ergebnis nicht in zu großer Allgemeinheit diskutieren, sondern uns nur für zwei Grenzfälle interessieren, die auch praktisch von besonderem Interesse sein dürften.

Diese beiden Grenzfälle sind: I. Verschwindende Durchtrittshemmung; II. Sehr große Durchtrittshemmung.

Im Bereich zwischen diesen beiden Grenzfällen — bei vergleichbarer Durchtritts- und Nachlieferungspolarisation — bleibt das Resultat so kompliziert, daß man kaum in Versuchung kommen wird, diese Methode zur Analyse der Kinetik heranzuziehen. In diesen Fällen führen die einfacheren Verfahren der reinen Gleichstrom- oder Wechselstrompolarisation wesentlich rascher zum Ziel. Dagegen ergibt die hier erörterte Methode besonders im letzten der beiden eben genannten Grenzfälle neue Aussagemöglichkeiten, wie wir jetzt noch zeigen wollen.

I. Verschwindende Durchtrittshemmung = reine Nachlieferungspolarisation.

Wenn die Austauschstromdichte sehr groß ist, so verschwindet der Durchtrittswiderstand gegenüber der Konzentrationsimpedanz. Wir können daher R_D hier vernachlässigen. Die Faktoren in Gl. (6), vor h bzw. g, können wir mit Gl. (2) in folgender Weise umformen:

$$\alpha j^+ + (1-\alpha)\, j^- = \alpha \bar{j} + j^- = -(1-\alpha)\,\bar{j} + j^+ \tag{34}$$

also

$$\left.\begin{aligned} \frac{j^+}{\alpha j^+ + (1-\alpha)\, j^-} &= \frac{1}{1-(1-\alpha)\,\dfrac{\bar{j}}{j^+}} \\ \frac{j^-}{\alpha j^+ + (1-\alpha)\, j^-} &= \frac{1}{1+\alpha\,\dfrac{\bar{j}}{j^-}} \end{aligned}\right\} \tag{35}$$

Die Teilströme j^+ und j^- sind aber unter unserer Voraussetzung stets $> \bar{j}$. Also erhalten die Quotienten in Gl. (35) den Zahlenwert ≈ 1. Damit ergibt sich für die Nachlieferungsimpedanz:

$$\mathfrak{R}_N = \frac{\Phi}{n}(h+g) \tag{36}$$

Als Beispiel wollen wir den Transport ohne vorgelagerte Reaktionen diskutieren und denken dabei an einen einfachen Redoxvorgang als Elektrodenreaktion. Hier gilt:

$$\begin{cases} h = \dfrac{(1-i)}{n \cdot \mathfrak{F} \cdot \sqrt{2\, D_r\, \omega} \cdot \bar{c}_r\,(x=0)} = \dfrac{(1-i)}{n \cdot \mathfrak{F} \cdot \sqrt{2\, D_r\, \omega} \cdot {}_0c_r \left(1 - \dfrac{\bar{i}}{i_{gr}{}^+}\right)} \\ g = \dfrac{(1-i)}{n \cdot \mathfrak{F} \cdot \sqrt{2\, D_{ox}\, \omega} \cdot \bar{c}_{ox}\,(x=0)} = \dfrac{(1-i)}{n \cdot \mathfrak{F} \cdot \sqrt{2\, D_{ox}\, \omega} \cdot {}_0c_{ox} \left(1 + \dfrac{\bar{i}}{i_{gr}{}^-}\right)} \end{cases} \tag{37}$$

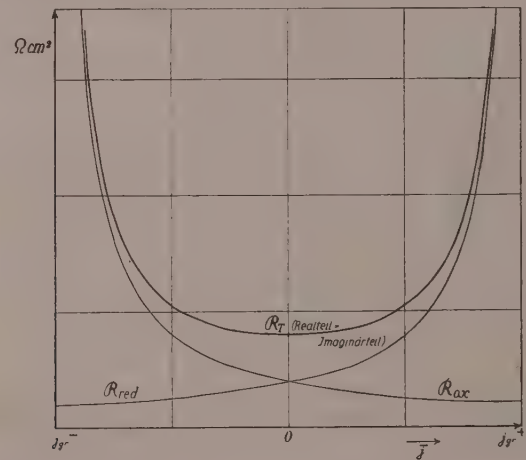


Abb. 2. Abhängigkeit der Entladungsimpedanz vom Gleichstrom bei verschwindender Durchtrittspolarisation für ein Redoxsystem. Es ist willkürlich angenommen: $i_{gr}{}^+ = i_{gr}{}^-$; $R_{ox}\,(0) = R_r\,(0)$.

Damit ergibt sich für die „Transportimpedanz":

$$\mathfrak{R}_T = \left[\frac{R_r\,(o)}{\left(1 - \dfrac{\bar{i}}{i_{gr}{}^-}\right)} + \frac{R_{ox}\,(o)}{\left(1 + \dfrac{\bar{i}}{i_{gr}{}^-}\right)} \right] \cdot (1-i) \tag{38}$$

$$R_r\,(o) = \frac{RT}{n^2\, \mathfrak{F}^2 \cdot \sqrt{2\, D_r\, \omega}\ {}_0c_r} \quad ; \quad R_{ox}\,(o) = \frac{RT}{n^2\, \mathfrak{F}^2 \sqrt{2\, D_{ox}\, \omega}\ {}_0c_{ox}}$$

$R_r(o)$ und $R_{ox}(o)$ = Realteil oder Imaginärteil der Transportimpedanzen für die beiden entladungsbestimmenden Komponenten bei $\bar{i} = 0$.

Wir ersehen aus Gl. (37 und 38), daß die Transportimpedanz unter unserer Voraussetzung genau der Impedanz bei reiner Wechselstrompolarisation entspricht, wenn man dort ${}_0c$ ebenso variiert, wie sich hier $\bar{c}\,(x=0)$ in Abhängigkeit vom Gleichstrom ändert.

Trägt man den Real- oder Imaginärteil von $\Re_T$ gegen $\bar{j}$ auf, so erhält man den in Abb. 2 wiedergegebenen Verlauf. Die Impedanz durchläuft ein Minimum, das bei folgender Stromdichte liegt*:

$$\bar{j}_{min} = \frac{-1+\sqrt{\frac{A}{K}}}{1+\sqrt{A\cdot K}}\,\bar{j}_{gr} \text{ mit } A = \frac{R_{ox}(o)}{R_r(o)} = \sqrt{\frac{D_r}{D_{ox}}}\cdot\frac{{}_0c_r}{{}_0c_{ox}} \qquad (39)$$

$$\text{und } K = \frac{j_{gr}^-}{j_{gr}^+}.$$

Da $j_{gr}^- \sim D_{ox}^{2/3}\cdot {}_0c_{ox}$ und $j_{gr}^+ \sim D_r^{2/3}\cdot {}_0c_r$ (siehe u. 18—21)

wird $K = \frac{{}_0c_{ox}}{{}_0c_r}\cdot\left(\frac{D_{ox}}{D_r}\right)^{2/3}$.

D. h. aber $\sqrt{A\cdot K} = \left(\frac{D_{ox}}{D_r}\right)^{1/12} \approx 1$

$$\bar{j}_{min} = \frac{\frac{{}_0c_r}{{}_0c_{ox}}\left(\frac{D_r}{D_{ox}}\right)^{7/12}-1}{2}\,j_{gr}^- . \qquad (39a)$$

Auch die aus Versuchen an *Hg*-Tropfelektroden bekannten, bei der Abscheidung eines Metallions auftretenden Maxima der differentiellen Kapazität[5,6], entsprechend einem Minimum der kapazitiven Komponente der Impedanz, ergeben sich unmittelbar aus Gl. (36) und (37) (vergleiche auch bei GRAHAME[5a], der diesen Fall bereits diskutiert hat). Hier ist $\bar{c}_r$ $(x = 0)$ die Konzentration des Metalls an der Phasengrenze im Quecksilber auszudrücken durch:

$$\bar{c}_r\ (x=0) = \frac{\bar{j}}{j_{gr}^+}\,{}_0c_{ox} \text{ mit } j_{gr}^+ = \frac{D_r\cdot\delta_{ox}}{D_{ox}\cdot\delta_r}\cdot j_{gr}^- \qquad (40)$$

D_r und δ_r = Diffusionskoeffizient und Diffusionsschichtdicke für das Metallatom im *Hg*.

Man erhält für die Impedanz:

$$\Re_T = R_{ox}(o)\cdot(1-i)\cdot\left[\frac{1}{K\cdot\frac{(-\bar{j})}{j_{gr}^-}} + \frac{1}{1-\frac{(-\bar{j})}{j_{gr}^-}}\right] \qquad (41)$$

$$\text{mit } K = \frac{\sqrt{D_{ox}\cdot\delta_r}}{\sqrt{D_r\cdot\delta_{ox}}}.$$

* Dieses Minimum entspricht einem Maximum der Kapazität.

Die Abhängigkeit der Imaginär- oder Realkomponente von $\bar{j}$ ist in Abb. 3 aufgezeichnet. Das Minimum für $R(\bar{j})$ ergibt sich bei:

$$\bar{j}_{min} = \frac{j_{gr}^{-}}{1 + \sqrt{K}} \qquad (42)$$

Ein Vergleich mit experimentellen Ergebnissen wird in einer nachfolgenden Mitteilung gegeben werden.

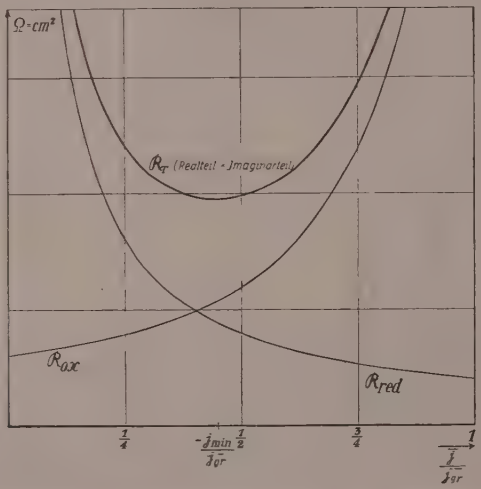


Abb. 3. Abhängigkeit der Entladungsimpedanz vom kathodischen Strom für die Abscheidung oder Reduktion eines Stoffes an der *Hg*-Tropfelektrode bei verschwindender Durchtrittspolarisation. K, siehe Gl. (41), willkürlich = 1,5 gesetzt.

Auch alle anderen Fälle mit vorgelagerten Reaktionen lassen sich durch Einsetzen der entsprechenden Werte für g und h in Gl. (36) analog behandeln.

II. Große Durchtrittshemmung.

Wir wollen jetzt annehmen, daß die Austauschstromdichte j_0 klein ist gegenüber den auftretenden Grenzstromdichten. Dieser Fall ist dadurch charakterisiert, daß schon bei kleinen Strömen große Abweichungen vom Gleichgewichtspotential auftreten, bzw. sich das Gleichgewichtspotential überhaupt nicht mehr definiert einstellt. Das bedeutet: Der Durchtrittsstrom ist jetzt je nach Vorzeichen praktisch gleich

dem anodischen oder kathodischen Teilstrom. Falls keine Konzentrationspolarisation eintritt, gilt nämlich nach Gl. (2):

$$\frac{j^+}{j^-} = e^{\frac{n}{\Phi}\cdot\eta} \tag{43}$$

d. h. für $\eta > \frac{0.116}{n}$ Volt: $j^- < \frac{j^+}{100}$

also $j \approx j^+$

und für $\eta > \frac{0.116}{n}$ Volt: $j^+ < \frac{j^-}{100}$

also $j \approx -j^-$.

Der Durchtrittswiderstand ist jetzt natürlich groß. Wir wollen ihn gesondert diskutieren und anschließend die Nachlieferungsimpedanz behandeln:

a) Durchtrittswiderstand:

Die hier betrachtete Näherung gilt bei Durchtritts-Überspannungen entsprechend Gl. (43). Aus Gl. (6) ergibt sich damit:

$$\begin{aligned} R_D &= \frac{\Phi}{n}\cdot\frac{1}{\alpha\,\bar{j}} \quad \text{für } \bar{j} > 0 \\ R_D &= -\frac{\Phi}{n}\cdot\frac{1}{(1-\alpha)\,\bar{j}} \quad \text{für } \bar{j} < 0 \end{aligned} \tag{44}$$

R_D ist proportional dem Reziprokwert des Gleichstroms.

b) Nachlieferungsimpedanz:

Wir betrachten zunächst die Faktoren vor den Gliedern h und g in Gl. (6). Hier gilt gemäß Gl. (43):

$$\begin{aligned} \frac{j^+}{\alpha j^+ + (1-\alpha)\,j^-} &\longrightarrow \begin{cases} \frac{1}{\alpha} \text{ für } \bar{j} > 0 \\ 0 \text{ für } \bar{j} < 0 \end{cases} \\ \frac{j^-}{\alpha j^+ + (1-\alpha)\,j^-} &\longrightarrow \begin{cases} 0 \text{ für } \bar{j} > 0 \\ \frac{1}{1-\alpha} \text{ für } \bar{j} < 0 \end{cases} \end{aligned} \tag{45}$$

Die Nachlieferungsimpedanz wird also jeweils nur von einer Komponente des Systems bestimmt. Man erhält:

$$\Re_N \begin{cases} \frac{\Phi}{n\alpha}\cdot h \text{ für } \bar{j} > 0 \\ \frac{\Phi}{n\,(1-\alpha)}\cdot g \text{ für } \bar{j} < 0 \end{cases} \tag{46}$$

Betrachten wir wieder den Fall ohne vorgelagerte Reaktionen etwas genauer. Für ein normales Redoxsystem erhält man mit Gl. (37) u. (38):

$$\Re_T = \begin{cases} \frac{1}{\alpha} \cdot R_r(o) \cdot \frac{1}{1 - \frac{\bar{j}}{j_{gr^+}}} (1 - i) \text{ für } \bar{j} > 0 \\ \frac{1}{1-\alpha} \cdot R_{ox}(o) \cdot \frac{1}{1 + \frac{\bar{j}}{j_{gr^-}}} (1 - i) \text{ für } \bar{j} < 0 \end{cases} \tag{47}$$

Für den Fall der Tropfelektrode gilt unmittelbar die zweite Gleichung von (46) allein, da $\bar{j}$ dann stets < 0 ist.

c) Diskussion:

Wir diskutieren zunächst den Fall ohne vorgelagerte Reaktionen. Hier addieren sich im Realteil der Impedanz der Durchtrittswiderstand gemäß Gl. (44) und der Realteil der Transportimpedanz aus Gl. (47). Der Imaginärteil wird nur durch Gl. (47) bestimmt. In Abb. 4 sind Real- und Imaginärteil dargestellt in Abhängigkeit von $\frac{-\bar{j}}{j_{gr^-}}$, d. h. also für den kathodischen Zweig der Strom-Spannungskurve. Zum besseren Vergleich ist Gl. (44) umgeformt worden in:

$$R_D = \frac{\Phi}{n(1-\alpha) \cdot j_{gr^-}} \frac{1}{\frac{-\bar{j}}{j_{gr^-}}} \cdot = r_D \cdot \frac{1}{\frac{-\bar{j}}{j_{gr^-}}} \tag{44a}$$

Desgleichen Gl. (47) in:

$$\Re_T = \frac{R_{ox}(o)}{(1-\alpha)} \cdot \frac{1}{1 - \frac{-\bar{j}}{j_{gr^-}}} (1 - i) = r_T \cdot \frac{1}{1 - \frac{-\bar{j}}{j_{gr^-}}} \cdot (1 - i) \tag{47a}$$

Mit Gl. (12) und (38) ergibt der Vergleich:

$$\frac{r_D}{r_T} = \frac{\delta}{\sqrt{\frac{D}{2\omega}}} \tag{48}$$

Rechnet man mit einem δ zwischen 10^{-2} und 10^{-3} cm und $D \approx 10^{-5}$ $cm^2\,sec^{-1}$, so sieht man, daß schon bei 100 *Hz* dieses Verhältnis zwischen $\frac{1}{100} - \frac{1}{10}$ liegt. Der Durchtrittswiderstand überwiegt also im größten Teil des Meßbereichs bei weitem. In der Abb. 4 ist der Verlauf für ein Verhältnis $\frac{1}{10}$ dargestellt.

Für die stark irreversible Abscheidung oder Reduktion eines Stoffes an der *Hg*-Tropfelektrode gilt die gleiche Beziehung.

Charakteristisch für diesen Fall ist demnach, daß bei kleinen Gleichströmen die Impedanz praktisch nur durch den Durchtrittswiderstand bestimmt wird, der sich bereits aus dem fließenden Gleichstrom errechnen läßt und prop $\frac{1}{|\vec{j}|}$ ist.

Fragt man nach der Mitwirkung vorgelagerter Reaktionen, so muß man zu höheren Strömen gehen, möglichst weit in die Nähe des Grenz-

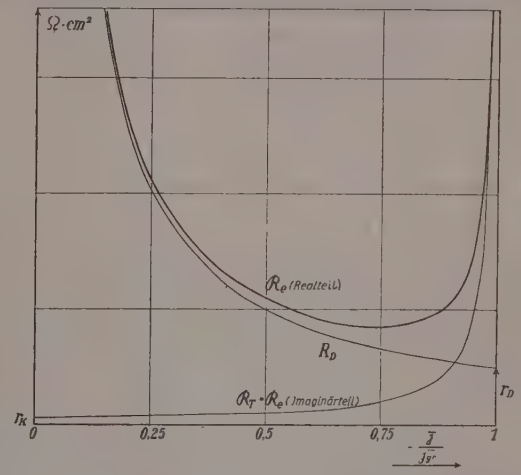


Abb. 4. Abhängigkeit der Entladungsimpedanz vom kathodischen Strom für ein Redoxsystem, bzw. die Abscheidung oder Reduktion eines Stoffes an der *Hg*-Tropfelektrode bei sehr großer Durchtrittspolarisation.

stromes. Dort wird die Impedanz stärker durch die Nachlieferungspolarisation beeinflußt, in deren Frequenzabhängigkeit sich vorgelagerte Reaktionen bemerkbar machen.

Man hat also hier eine Möglichkeit, auch bei sehr irreversiblen Entladungsprozessen aus dem Frequenzgang der Polarisationsimpedanz Rückschlüsse auf die Kinetik zu ziehen, völlig analog zu den früheren Ausführungen über reine Wechselstrompolarisation. Bei der Untersuchung solcher stark gehemmten Entladungsvorgänge kann die Impedanzmessung bei Überlagerung von Wechselstrom und Gleichstrom daher ein sehr aufschlußreiches Hilfsmittel der Untersuchung sein.

Aus dem Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen.

Photochemische Untersuchungen im Schumann-Ultraviolett Nr. 9.

Die Krypton-Lampe, eine neue Lichtquelle für das fernste Ultraviolett. — Die durch Krypton sensibilisierte Ammoniakbildung.

Von

Wilhelm E. Groth.

Mit 1 Abbildung im Text.

(Eingegangen am 4. 3. 54.)

Vor einer Reihe von Jahren hatte ich[1] die von P. Harteck und F. Oppenheimer[2] angegebene Xenon-Lampe durch Anwendung einer Kreislauf-Reinigungsapparatur und eines Magnetfeldes von einigen 1000 Gauß auf den für die ausgesendete Lichtintensität maßgebenden Teil der Lampe zu einer über viele 100 Stunden betriebssicheren Lichtquelle für das ferne Ultraviolett weiterentwickelt. Bei einer Stromstärke von 50—60 Amp und einer Brennspannung von 80—90 Volt sandte diese Lampe durch ein Flußspatfenster von 19 mm Durchmesser $2—4 \times 10^{16}$ Quanten/sec der Resonanzwellenlängen des Xenons bei 1470 Å und 1295 Å in den Reaktionsraum.

Mit dieser Lampe wurden in mehreren Untersuchungen[3-6] eine Reihe von einfachen Gasen und Gasgemischen untersucht und der Mechanismus ihres photochemischen Zerfalls unter der Einwirkung der Xenon-Resonanzwellenlängen aufgeklärt.

---

[1] W. Groth, Photochemische Untersuchungen im Schumann-Ultraviolett Nr. 3. Z. physik. Chem., Abt. B **37** (1937) 307.

[2] P. Harteck und F. Oppenheimer, Z. physik. Chem., Abt. B **16** (1932) 77.

[3] W. Groth, Photochemische Untersuchungen im Schumann-Ultraviolett Nr. 4. Z. physik. Chem., Abt. B **37** (1937) 315.

[4] W. Groth, Photochemische Untersuchungen im Schumann-Ultraviolett Nr. 5. Z. physik. Chem., Abt. B **38** (1937) 366.

[5] W. Groth und P. Harteck, Photochemische Untersuchungen im Schumann-Ultraviolett Nr. 6. Z. Elektrochem. **44** (1938) 621.

[6] K. Faltings, W. Groth und P. Harteck, Photochemische Untersuchungen im Schumann-Ultraviolett Nr. 7. Z. physik. Chem., Abt. B **41** (1938) 25.

In einem zusammenfassenden Bericht[7] hatte ich darauf hingewiesen, daß es wünschenwert sei, unter Verwendung von Krypton, dessen Resonanzwellenlängen bei 1235 Å und 1165 Å liegen, und von Lithiumfluoridfenstern eine Lampe mit kurzwelligerer Strahlung zu konstruieren, um erstens die Dissoziation von Molekülen, die höhere Dissoziationsenergien haben als die bisher untersuchten oder erst in diesem Wellenlängengebiet zu absorbieren beginnen, hervorrufen, und um zweitens die bereits untersuchten photochemischen Reaktionen in Gebiete kürzerer Wellenlängen ausdehnen zu können.

Ein von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Kultusministerium des Landes Nordrhein-Westfalen unterstützter mehrmonatiger Forschungsurlaub, den ich dank der Gastfreundschaft von Prof. Kistiakowsky im Gibbs Laboratory der Harvard University in Cambridge Mass. verbringen konnte, gab mir die Möglichkeit, diesen Plan zu verwirklichen.

Die Hauptschwierigkeit bei der Konstruktion der Krypton-Lampe bestand in der Beschaffung geeigneter Lithiumfluorid-Fenster, die mit genügend großer Durchlässigkeit im fernsten Ultraviolett in Deutschland nicht erhältlich sind. In den USA erhielt ich von der Harshaw Chemical Company (Cleveland, Ohio) und von der Optovac Company (North Brookfield, Mass.) Proben von LiF-Kristallen, die auf ihre Durchlässigkeit bis zu 1100 Å herunter geprüft werden konnten und bei dieser Wellenlänge bei 1,5 mm Dicke etwa 68% der auffallenden Intensität durchließen. Von den Kristallen konnten Fenster von 1—1,5 mm Dicke und 25 mm Durchmesser abgespalten werden.

Einen wesentlichen Fortschritt brachte die Anwendung von Silicagel, das auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs gekühlt wurde, in dem schon früher verwendeten Reinigungskreislauf. Schon nach 1—2 Stunden waren alle Verunreinigungen aus der Lampe entfernt, wenn die Elektroden, die mir dankenswerterweise von der Osram-Studiengesellschaft zur Verfügung gestellt wurden, sorgfältig ausgeheizt worden waren, und die mit Neon von etwa 20 mm Hg gefüllte Lampe unter langsamer Steigerung der Entladungsstromstärke in Betrieb genommen wurde.

Der Betrieb der Xenon-Lampe mit 50 Amp Wechselstrom und unter Verwendung eines Magnetfeldes hatte sich aus mehreren Gründen als schwierig erwiesen. Bei einer so hohen Stromstärke ist ein lang-

[7] W. Groth, Photochemie im Schumann-Ultraviolett (Sammelreferat). Z. Elektrochem. **45** (1939) 262.

sames Zerstäuben der Elektroden und Bestäuben der Fenster unvermeidlich; trotz starker Wasserkühlung wird die Lampe selbst in den nahe dem Fenster gelegenen engen Teilen angegriffen. Es schien deshalb wichtig, Versuchsbedingungen zu finden, unter denen das Magnetfeld vermeidbar wird und eine geringere Stromstärke ausreichend ist, um eine hohe Lichtintensität im äußersten Ultraviolett zu erzielen.

Die Wirkung des Magnetfeldes besteht einerseits in einer Erhöhung der vernichteten Energie durch die Beeinflussung der Ionenbahnen, andererseits in einem Zeemaneffekt auf die Resonanzlinien der Edelgase, der die Selbstabsorption dieser Linien verringert. Die Selbstabsorption kann auch dadurch herabgesetzt werden, daß die Konzentration des angeregten Gases möglichst verringert wird. Deshalb wurde der mit etwa 20 mm Neon gefüllten Lampe nur so wenig Krypton zugesetzt, daß die Kryptonlinien im Sichtbaren in einem Taschenspektroskop eben sichtbar wurden. Unter diesen Umständen wird auch das Neon noch angeregt, so daß die Farbe der Entladung rot blieb und nur ein blauer Saum an den Wandungen der Quarzlampe auftrat. Es zeigte sich, daß unter diesen Bedingungen schon bei Stromstärken von 3—5 Amp ohne Verwendung eines Magnetfeldes Intensitäten im äußersten Ultraviolett erzielt werden konnten, die den früher erreichten nahekamen. Die ausgesendete Lichtintensität wurde durch die Ozonbildung in strömendem Sauerstoff gemessen. Die folgende Tabelle gibt die durch ein LiF-Fenster von 19 mm Durchmesser und 1,5 mm Dicke in den Reaktionsraum gesendete Lichtintensität in Abhängigkeit von der Stromstärke an:

Amp.	Volt	Zeit (min)	Qu/sec 10^{16}
1	63	10	0,03
2,5	85	10	0,36
3,5	104	10	0,60

Die mit 50 Amp und unter Verwendung eines Magnetfeldes betriebene Xenon-Lampe hatte im Dauerbetrieb $1—2 \times 10^{16}$ Quanten/sec ausgesendet. Unter den jetzt gefundenen Betriebsbedingungen, die eine wesentlich höhere Lebensdauer der Lampe ermöglichen, können Intensitäten erzielt werden, die nur unwesentlich geringer sind.

Es war die Absicht, mit Hilfe der Krypton-Resonanzwellenlängen photochemische Reaktionen der Stickstoffatome durch direkte Dissoziation der Stickstoffmoleküle zu untersuchen. Absorptionsmessungen,

die im Cambridge Research Center der US Air Force[8] durchgeführt wurden und eigene Versuche ergaben jedoch, daß der Stickstoff für diese Wellenlängen praktisch vollkommen durchlässig ist. Deshalb wurden Versuche unternommen, den Zerfall der Stickstoffmoleküle und der Wasserstoffmoleküle durch Krypton zu sensibilisieren und das aus der Reaktion der entstehenden N- und H-Atome entstehende Ammoniak nachzuweisen.

Zu diesem Zweck wurde eine Kreislaufapparatur verwendet, die in Abb. 1 schematisch dargestellt ist. Sie bestand aus einer Thermosyphon-

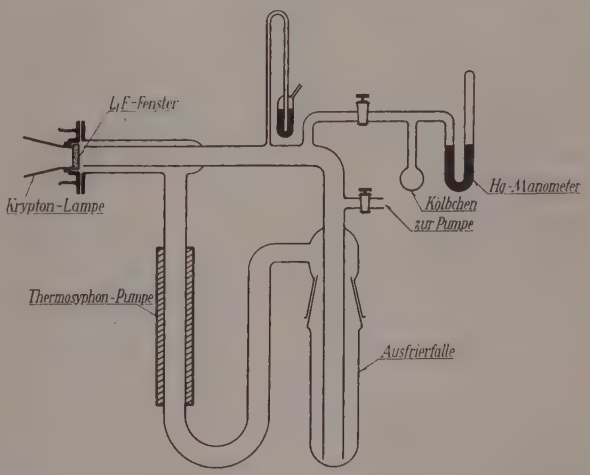


Abb. 1. Kreislaufapparatur.

pumpe, die das Gasgemisch mit einer Geschwindigkeit von etwa 200 ccm/sec durch das System pumpte, einer Ausfrierfalle, die mit flüssigem Sauerstoff gekühlt wurde, und einem doppelwandigen Glasrohr, in dessen äußerem Teil die Gasmischung auf das Fenster der Lampe zu- und in dessen innerem Teil sie in die Ausfrierfalle abströmte. Es wurden Mischungen von 20 mm Krypton, 200 mm N_2 und 400 mm H_2 verwendet. Die vorgereinigten Gase wurden nach einer von KAUTSKY[9] angegebenen Methode von den letzten Spuren von Sauerstoff befreit.

---

[8] K. WATANABE, M. ZELIKOFF und E. C. Y. ZINN, AFCRC Technical Report No. 52—53. Geophysical Research Papers No. 21.

[9] H. KAUTSKY, Z. anorg. Chem. 152 (1926) 342.

Flüssiger Sauerstoff wurde zum Ausfrieren der Reaktionsprodukte verwendet, weil Krypton bei 90° K noch einen Dampfdruck von 20,16 mm *Hg* besitzt.

Die Dauer der Versuche betrug 5 Stunden bzw. 10 Stunden. Nach Beendigung der Belichtung wurden die nicht kondensierbaren Gase abgepumpt und die Reaktionsprodukte in ein kleines Kölbchen destilliert, das zusammen mit einem Quecksilbermanometer ein Volumen von 6,7 ccm hatte. Das gebildete Ammoniak wurde durch Aufnahme einer Dampfdruckkurve und durch NESSLERS Reagenz nachgewiesen, das bei der Temperatur der flüssigen Luft in das Kölbchen gebracht wurde und nach dem Auftauen an seiner Wandung einen charakteristischen Niederschlag ergab. Ein zweites Reaktionsprodukt zeigte bei Zimmertemperatur den Dampfdruck von Hydrazin; es zerstörte den mit Ammoniak gebildeten Niederschlag in kurzer Zeit. Die pro Quant gebildete Menge von Ammoniak betrug 0,033 Moleküle; das zweite Reaktionsprodukt wurde in einer Menge von 0,11 Molekülen pro Quant gebildet.

Über den Mechanismus der durch Krypton gebildeten Ammoniakbildung aus Stickstoff und Wasserstoff wird an anderer Stelle berichtet.

Zur Zeit Gibbs Laboratory, Harvard University, Cambridge Mass.

Elektrodiffusion in freier Lösung und geladenen Membranen.

(Das allgemeine, zeitunabhängige Integral der Nernst-Planckschen Ionen-Bewegungsgleichungen für beliebige Elektrolyte.)

Von

R. Schlögl.

Mit 9 Abbildungen im Text.

(Eingegangen am 26. 3. 54.)

Zusammenfassung.

Es wird das allgemeine, zeitunabhängige Integral der Nernst-Planckschen Ionen-Bewegungsgleichungen für Gemische beliebigwertiger Elektrolyte abgeleitet. Im Rahmen der Theorie idealer Lösungen ist damit die allgemeine mathematische Grundlage zur Berechnung des Diffusionspotentials, des Ionentransportes und der Strom-Spannungsbeziehung in konvektionsfreien Schichten sowie in geladenen Membranen gegeben. Für Gemische 1,1-wertiger Salze erhält man die entsprechenden Gleichungen der Teorellschen Theorie. Nach der Diskussion verschiedener Grenzfälle, des Gleichrichtereffektes sowie des Konzentrations- und Potentialverlaufes in geladenen Membranen werden zur Erläuterung zwei Beispiele numerisch durchgerechnet.

Bei der Wanderung eines Ions in einer Elektrolytlösung unterscheidet man i. a. drei Arten von wirksamen Kräften: 1) Das an dem Ion angreifende elektrische Feld, 2) ein Gefälle des chemischen Potentials (etwa ein Konzentrationsgradient[1] und 3) die Reibung als Reaktionskraft dieser beiden treibenden Kräfte. Aus der Forderung, daß die Reibung die treibenden Kräfte jeweils gerade kompensieren soll, gelangt man, sofern man ideale Lösungen voraussetzt, zu der von NERNST[2] aufgestellten Bewegungsgleichung

$$\Phi_j = -D_j \cdot \operatorname{grad} c_j - u_j \cdot z_j c_j F \cdot \operatorname{grad} \varphi. \tag{1}$$

Φ_j, der „Fluß" der Ionensorte j, gibt die Zahl der Mole an, die in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit hindurchtritt. Die Reibungskraft findet implizit im Diffusionskoeffizienten D_j und der Beweglichkeit u_j,

[1] Obgleich ein Konzentrationsgradient keine reelle Kraft für das Einzelteilchen bedeutet, kann er doch für eine größere Zahl von Teilchen im statistischen Mittel formal als Kraft aufgefaßt werden.

[2] W. NERNST, Z. physik. Chem. 2 (1888) 613; 4 (1889) 129.

die treibenden Kräfte explizit in $-\operatorname{grad} c_j$ und $-z_j c_j F \cdot \operatorname{grad} \varphi$ ihren Ausdruck (z_j = Wertigkeit einschließlich des Vorzeichens, F = Faradaykonstante). Indem wir die Kontinuitätsgleichung

$$-\frac{\partial c_j}{\partial t} = \operatorname{div} \vec{\Phi}_j \tag{2}$$

aufstellen, gelangen wir mit Planck[3] zu der zeitabhängigen Form der Bewegungsgleichungen. (1) und (2) bilden ein System von Differentialgleichungen, das noch durch die Forderung der Elektroneutralität ergänzt wird: In freier Lösung müssen sich an jeder Stelle die Ionenladungen kompensieren

$$z_1 c_1 + z_2 c_2 + \cdots z_n c_n = 0 \qquad \text{bei } n \text{ Ionenarten.} \tag{3}$$

Wir wollen bei der Überlagerung von Diffusion und elektrischem Transport im Rahmen dieser Arbeit kurz von „Elektrodiffusion" sprechen. Die Gleichungen (1) gelten natürlich auch für einen resultierenden elektrischen Strom; denn verschwindender Strom bedeutet ja nur eine zusätzliche Nebenbedingung für die Flüsse $\vec{\Phi}_j$ [vgl. weiter unten Gl. (8)].

Wegen der Nichtlinearität der Gleichungen (1) begegnet man bei der Integration ähnlichen Schwierigkeiten, wie sie z. B. in der Hydrodynamik idealer Flüssigkeiten auftreten. Immerhin ist es gelungen, Integrale für den zeitunabhängigen Fall anzugeben, also für konstante Flüsse Φ_j, wenn das Potential φ und die Konzentrationen c_j nur von einer Raumkoordinate x abhängen. So hat etwa Planck[4] das Diffusionspotential an der Berührungsstelle zweier Elektrolyte berechnet, das sich nach Ablauf einer kurzen Einstellzeit ausbildet. Behn[5] hat Relationen zur Ermittlung der Ionenflüsse unter gleichen Bedingungen aufgestellt, die ihre Gültigkeit auch für den Fall behalten, daß sich der Diffusion ein Ionentransport durch elektrischen Strom überlagert. Ein sehr allgemeines Integral der Gleichungen (1) hat kürzlich Teorell[6] angegeben, das den Transport von Ionen durch homogen geladene Membranen bei überlagertem elektrischem Strom beschreibt. Wir werden im folgenden noch häufig auf diese Arbeit Bezug nehmen.

Alle bisher genannten stationären Integrale der Bewegungsgleichungen beschränken sich auf Gemische 1,1-wertiger Elektrolyte. Die

[3] M. Planck, Ann. Phys. u. Chem. **39** (1890) 161.
[4] M. Planck, Ann. Phys. u. Chem. **40** (1890) 561.
[5] U. Behn, Ann. Phys. u. Chem. **62** (1897) 54.
[6] T. Teorell, Z. Elektrochem. **55** (1951) 460; Progress in Biophysics **3** (1953) 305.

Hoffnung, daß die allgemeine Lösung für beliebig-wertige Elektrolyte durch Änderung gewisser Parameter etwa aus den TEORELLschen Flußgleichungen gewonnen werden könne, wird bei genauer Untersuchung der Differentialgleichungen bald enttäuscht[7]. Wie bereits PLANCK in seiner Arbeit über das Berührungspotential zweier Lösungen[4] betont, gestaltet sich die Integration bei verschiedenwertigen Ionen aus rein mathematischen Gründen erheblich schwieriger.

Wenn wir in dieser Arbeit die allgemeine stationäre Lösung aufsuchen und damit eine Erweiterung der TEORELLschen Flußgleichungen sowie der PLANCKschen Theorie des Diffusionspotentials auf beliebigwertige Elektrolyte vornehmen[8], so geschieht dies aus zwei Gründen. Einerseits ergeben sich bei dieser Verallgemeinerung neue physikalische Gesichtspunkte; so wird z. B. bei der Untersuchung des Gleichrichtereffektes in Ziffer 4 eine Fallunterscheidung nötig, die den bisherigen Theorien unbekannt ist. Andererseits bedeutet die Beschränkung auf 1,1-wertige Elektrolyte für die Anwendbarkeit der Flußgleichungen in der Praxis einen erheblichen Mangel, denn wir haben es in elektrochemischen oder biologischen Systemen zwangsläufig sehr oft mit Gemischen aus verschiedenwertigen Ionen zu tun. Dasselbe gilt für die technische Verwertung synthetischer Membranen aus Ionenaustauschern zur Trennung verschiedener Ionenarten.

Da die Bewegungsgleichungen (1) für ideale Lösungen abgeleitet sind, stellen sie nur für verdünnte Lösungen eine gute Näherung dar. Bei konzentrierten Gemischen tritt eine Reihe von Komplikationen auf (man vgl. hierzu[9]) und eine strenge Behandlung der Elektrodiffusion wird außerordentlich mühsam[10]. Die Bedeutung der für ideale Lösungen abgeleiteten Gleichungen liegt darin, daß sie auch bei Systemen hoher Konzentration einen raschen qualitativen Überblick über die zu erwartenden Effekte und darüber hinaus eine erste Näherung für die quantitative Behandlung liefern. Gerade dieser Umstand läßt es wünschenswert erscheinen, den idealisierten Fall in einer mathematisch geschlossenen Form zu beherrschen.

[7] Mit einer Ausnahme: Der Übergang vom 1,1-wertigen zum 2,2- oder 3,3-wertigen Elektrolyten ist sofort durchführbar.

[8] Entsprechend der Voraussetzung verdünnter, idealer Lösungen setzen wir vollständige Dissoziation voraus.

[9] R. SCHLÖGL und F. HELFFERICH, Z. Elektrochem. **56** (1952) 644.

[10] Bei den strengeren Ansätzen der irreversiblen Thermodynamik ist auch eine „Thermodiffusion" bei Anwesenheit eines Temperaturgefälles zu berücksichtigen. Wir beschränken uns hier auf Systeme konstanter Temperatur.

G. Schmid[11] hat kürzlich gezeigt, daß in geladenen Membranen unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes eine resultierende Flüssigkeitsströmung auftreten kann, wenn die Wasserdurchlässigkeit und die Membranladung hinreichend große Werte erreichen. Ein solcher Effekt könnte vor allem bei Ionenaustauschern auftreten. Da die Gln. (1) nur gültig sind, solange keine Konvektion auftritt, wäre eine entsprechende Modifikation der Theorie bei solchen Systemen erforderlich. Ausreichendes experimentelles Material scheint zur Zeit jedoch noch nicht vorzuliegen.

Wir werden versuchen, die recht umständlichen Beziehungen so darzustellen, daß die Durchrechnung konkreter Probleme auch ohne genaues Verfolgen der mathematischen Ableitung vorgenommen werden kann. Längere Rechnungen sind am Schluß der Arbeit im mathematischen Anhang zusammengefaßt. Es wird dem Praktiker möglich sein, sich nach kurzer Durchsicht der vorangehenden Abschnitte mit Hilfe der Anwendungsbeispiele in Ziffer 10 in die Methode einzuarbeiten.

1. Integration der Flußgleichungen.

Wir fragen nach einem Integral der Gln. (1) unter folgenden Randbedingungen. Für zwei Flächen $x = 0$ und $x = \delta$ seien alle Konzentrationen fest vorgegeben. Wir denken dabei etwa an eine geladene Membran, die an den Stellen $x = 0$ und $x = \delta$ von Elektrolytlösungen umspült wird, in denen kräftig gerührt wird (vgl. Abb. 1). Die Volumina der Außenlösungen wählen wir so groß, daß die zeitliche Änderung der Außenkonzentrationen vernachlässigt werden kann. Wir bezeichnen die Konzentrationen eines Ions der Sorte j an der Stelle $x = 0$ in der Außenlösung mit c_j', innerhalb der Membran mit C_j'. Die entsprechenden Konzentrationen an der Stelle $x = \delta$ nennen wir c_j'' und C_j''. Für das Folgende nehmen wir zunächst an, daß uns die Innenkonzentrationen bekannt seien (wir werden später in Ziffer 9 verschiedene Methoden zur Bestimmung der Innenkonzentrationen aus den Konzentrationen in der Außenlösung besprechen). Die molare Konzentration der Membranladung nennen wir mit Teorell X, ihr Vorzeichen ω ($= +1$ oder -1).

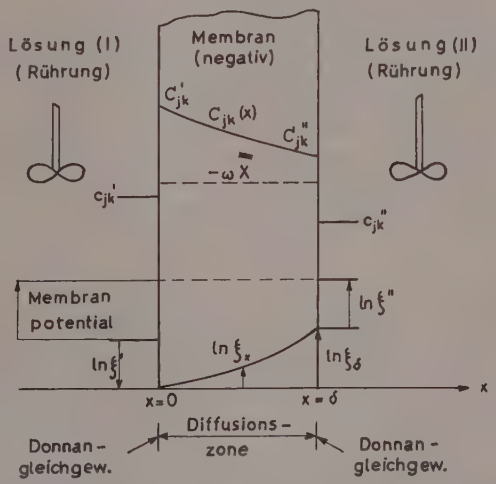
Es erweist sich für die Integration als notwendig, die in der Elektrolytlösung anwesenden Ionen in einzelnen Wertigkeitsklassen zu-

[11] G. Schmid, Z. Elektrochem. **56** (1952) 181; **55** (1951) 295.

ammenzufassen. Liegt etwa eine Lösung der drei Salze $NaCl$, KBr nd $CaCl_2$ vor, so haben wir drei Wertigkeitsklassen

$z_1 = +2$ für Ca, $z_2 = +1$ für Na und K, $z_3 = -1$ für Cl und Br.

Vir numerieren nun die Klassen mit dem Index k (hier $k = 1, 2, 3$) nd ein einzelnes Ion innerhalb einer Klasse mit j. Es soll also unter $_{jk}$ die Konzentration des j-ten Ions aus der Klasse k verstanden



bb. 1. Versuchsanordnung zur Messung der Elektrodiffusion an geladenen embranen (nach TEORELL). Als Ordinate ist einerseits die Konzentration eines Ions jk, andererseits das Potential $\ln \xi$ aufgetragen.

erden — in unserem Beispiel etwa $c_{Br} = c_{23}$. Die Summe über die onzentrationen aller Ionen in derselben Klasse bezeichnen wir abürzend als „Klassenkonzentration" c_k, d. h.

$$c_k \equiv c_{1k} + c_{2k} + \cdots + c_{nk}$$

PLANCK und ebenso TEORELL haben einen speziellen zweiklassigen all, nämlich $z_1 = +1$, $z_2 = -1$ integriert. Die Kationen repräsenren in diesem Fall eine, die Anionen die andere Klasse.) Es wird ch im folgenden zeigen, daß es für die Integration nicht sehr darauf nkommt, wie viele Ionenarten in einer Klasse auftreten, daß hingen die Anzahl der Klassen entscheidend ist für die Gestalt und ompliziertheit der Integrale.

Die Forderung der Elektroneutralität in der Membran können wir jetzt in der Form schreiben

$$\sum_k z_k C_k = -\omega X \quad \text{mit} \quad C_k \equiv \sum_j C_{jk}. \tag{3a}$$

C_{jk} bedeutet dabei die Konzentration für irgendeinen Querschnitt x in der Membran.

Planck bedient sich in seinen Arbeiten der Abkürzung $\xi = e^{F\varphi/RT}$. Das Potential normieren wir mit Teorell zweckmäßig so, daß innerhalb der Membran φ an der Stelle $x = 0$ verschwindet, also $\xi = 1$ wird. Wir prägen uns für das Folgende ein, daß $\ln \xi$ direkt das Potential (in Einheiten $RT/F \approx 25$ mV) darstellt.

Benützen wir die Einsteinsche Relation zwischen Selbstdiffusionskoeffizient und Beweglichkeit $D_j = u_j \cdot RT$, so können wir Gl. (1) für unsere Zwecke in die Gestalt bringen

$$\frac{dC_{jk}}{dx} + z_k \cdot C_{jk} \frac{d\ln\xi}{dx} = a_{jk} = -\Phi_{jk}/D_{jk}. \tag{4}$$

Da wir uns für den stationären Fall interessieren, sind die Flüsse Φ_{jk} und damit die a_{jk} von x unabhängige Konstanten.

Die Elektrodiffusion in freier Lösung stellt nur einen Spezialfall unserer Rechnung dar. Wir haben lediglich $\omega X = 0$ und die Konzentrationen am Rand C'_{jk} und C''_{jk} gleich den Außenkonzentrationen c'_{jk} und c''_{jk} zu setzen. Ebenso können wir dann für die Selbstdiffusionskoeffizienten D_{jk} die Werte in freier Lösung einsetzen.

Wir führen die Integration der Gln. (4) mit der Nebenbedingung (3a) im mathematischen Anhang durch.

2. Ionenflüsse und elektrischer Strom.

Wir fassen das Ergebnis der Integration zusammen. Für vorgegebene Randkonzentrationen C'_{jk} und C''_{jk} haben wir folgende Parameterdarstellung der stationären Ionenflüsse bei n Wertigkeitsklassen gefunden

$$\Phi_{jk} = \underbrace{-\frac{D_{jk}}{\delta}\frac{C''_{jk}\xi^{z_k} - C'_{jk}}{C''_k\xi^{z_k} - C'_k}}_{I_{jk}} \cdot \underbrace{\zeta_k(1/z_k - q_1)\cdots(1/z_k - q_{n-1})}_{II_k} \cdot \underbrace{(C'' - C' - \omega X \cdot \ln\xi)}_{III}, \tag{5}$$

Dabei ist die „Totalkonzentration" C' definiert als Summe über alle Klassenkonzentrationen $C' \equiv \sum_k C'_k$, und ganz analog C''. Der Faktor ζ_k

hängt nur von den Wertigkeiten ab. Zum Beispiel ist ζ_1 gegeben durch

$$1/\zeta_1 = (1/z_1 - 1/z_2)\,(1/z_1 - 1/z_3) \cdots (1/z_1 - 1/z_n)\,.$$

Allgemein

$$1/\zeta_k = \prod_{i \neq k}^{i=1,\ldots n} (1/z_k - 1/z_i)\,. \tag{6}$$

Die Parameterwerte $q_1, q_2, \ldots q_{n-1}$ sind aus der Parametergleichung

$$\ln \xi = q \cdot \ln \left\{ \sum_k \frac{z_k C_k'}{q - 1/z_k} \Big/ \sum_k \frac{z_k C_k''}{q - 1/z_k} \right\} \tag{7}$$

zu bestimmen. Man geht am besten so vor, daß man $\ln \xi$ als Funktion von q aufzeichnet oder tabelliert. Zu jedem Wert $\ln \xi$ gehören dann $n - 1$) Werte von q, die man abliest und zusammen mit dem gewählten $\ln \xi$ in Gl. (5) einsetzt.

Die elektrische Stromdichte läßt sich bei Kenntnis der Φ_{jk} sofort hinschreiben, da jedes Mol eines Ions der Klasse k die Ladungsmenge $z_k F \cdot \Phi_{jk}$ in der Zeiteinheit transportiert:

$$I = F \cdot \sum_k \sum_j z_k \Phi_{jk}\,. \tag{8}$$

Φ_{jk} zerfällt nach Gl. (5) in die drei Faktoren I_{jk}, II_k, III, von denen der erste von den Einzelkonzentrationen, der zweite nur von den Klassenkonzentrationen, der dritte nur von den Totalkonzentrationen abhängt. Wir haben die Integration von $x = 0$ bis $x = \delta$ erstreckt und mußten daher an der oberen Grenze die Randkonzentrationen C_{jk}'' einsetzen. Wir hätten ebenso gut nur bis zu einem kleineren Werte von x integrieren können, hätten dann aber in (5) und (7) an Stelle von C_{jk}'', C_k'', C'', δ jetzt $C_{jk}(x)$, $C_k(x)$, $C(x)$, x und überdies in ξ das Potential φ an der Stelle x setzen müssen. Diese Form der Gln. (5) und (7) benötigen wir dann, wenn wir uns für den Konzentrations- und Potentialverlauf innerhalb der Membran bzw. Diffusionsschicht interessieren[12].

(5) zeigt, daß Φ_{jk} stets dann verschwindet, wenn ξ der Forderung genügt

$$C_{jk}'' \xi^{z_k} - C_{jk}' = 0, \qquad \text{d. h.} \quad C_{jk}'' = C_{jk}' \cdot e^{-z_k F \varphi / RT}. \tag{9}$$

Diese Beziehung ist nach dem eben Gesagten analog auch für jeden Zwischenwert von x erfüllt[13], d. h. $C_{jk}(x)$ gehorcht in diesem

[12] Diesen Weg hat bereits Teorell zur Berechnung des Konzentrations- und Potentialverlaufs innerhalb der Membran eingeschlagen, l. c. (1951) S. 468.

[13] Da ja Φ_{jk} für jeden Querschnitt x verschwinden muß!

Falle einer einfachen Boltzmann-Verteilung. Ist in der Wertigkeitsklasse k nur eine Ionenart enthalten, so reduziert sich der Faktor I_{jk} zu $\frac{D_k}{\delta}$. Aber auch dann verschwindet Φ_k, wenn ξ der Boltzmann-Verteilung gehorcht, denn dann wird einer der Faktoren $(1/z_k - q_i)$ in II_k gleich Null. Zunächst folgt nämlich mit $q_i = 1/z_k$ aus (7) sofort $\ln \xi = 1/z_k \cdot \ln C_k'/C_k''$, d. h. $C_k'' \cdot \xi^{z_k} = C_k'$, und entwickelt man q_i an dieser Stelle, so findet man leicht, daß II_k wie $(C_k'' \xi^{z_k} - C_k')$ verschwindet.

Da aus physikalischen Gründen keine weitere Nullstelle von Φ_{jk} oder Φ_k existieren kann, muß II_k — und damit einer der Werte q_i in II_k — an der Nullstelle von III gegen unendlich gehen. Tatsächlich erhalten wir durch Entwicklung an der Stelle $1/q_i = 0$

$$1/z_k - q_i = \frac{1}{III} \cdot \{\omega/2X : (C''^2 - C'^2) + \Sigma (C_k'' - C_k')/z_k\}. \quad (10)$$

3. Die charakteristischen Wurzeln.

Bevor wir an eine genauere Diskussion der Flußgleichung (5) gehen, müssen wir die Eigenschaften unserer Parameterfunktion (7) gründlich untersuchen.

Zähler und Nenner auf der rechten Seite von (7) ergeben nach Erweiterung mit $(q - 1/z_1) \ldots (q - 1/z_n)$ je ein Polynom $(n-1)$ten Grades. Der Koeffizient der Potenz q^{n-1} ist für beide gleich, nämlich $\sum_k z_k C_k = -\omega X$, so daß wir (7) in der Form schreiben können

$$\ln \xi = q \cdot \ln \frac{(q - Q_1') \ldots (q - Q_{n-1}')}{(q - Q_1'') \ldots (q - Q_{n-1}'')}. \quad (11)$$

Die charakteristischen Wurzeln $Q_1', \ldots Q_{n-1}'$ sind Funktionen der Konzentrationen C_k'. Ihre Kenntnis ist, wie wir im folgenden sehen werden, recht wichtig, um das Verhalten der Φ_{jk} bei hohen Stromdichten zu übersehen. Um etwas über ihre Lage zu erfahren, könnten wir den Zähler in (7) gleich Null setzen und eine mathematische Analyse der resultierenden Gleichung $(n-1)$ten Grades durchführen. Viel einprägsamer aber ist ein physikalisches Modell: Wir errichten an der Stelle $q = 0$ einer q-Achse eine senkrechte Ebene, die derartig mit einer Flächenladung belegt ist, daß die Flächendichte Ω umgekehrt proportional dem Abstand r von der q-Achse abnimmt. Wir setzen also $\Omega(r) = A/r$. Bringen wir jetzt auf der q-Achse eine Probeladung im Abstand q an, so wirkt auf diese die elektrische Feldstärke $E = 2\pi A/q$, wie man leicht nachrechnet. Das ist aber gerade die

q-Abhängigkeit, die wir in unserem Fall benötigen. Denken wir uns nämlich jetzt diese Ebene wieder entfernt, aber dafür an den Stellen $q = 1/z_1, 1/z_2, \ldots 1/z_n$ je eine solche Fläche mit den Belegungsdichten

$$\Omega(r) = \frac{z_1 C_1'}{2\pi r}, \quad \frac{z_2 C_2'}{2\pi r}, \ldots \quad \frac{z_n C_n'}{2\pi r}$$

angebracht, so wirkt auf eine Punktladung an der Stelle q die Feldstärke

$$E = \frac{z_1 C_1'}{q - 1/z_1} + \frac{z_2 C_2'}{q - 1/z_2} + \ldots + \frac{z_n C_n'}{q - 1/z_n}.$$

Die Frage nach den Nullstellen $q = Q_1', Q_2' \ldots$ von E ist offenbar gleichbedeutend mit der Frage nach den Gleichgewichtslagen einer positiven Probeladung auf der q-Achse. Wir ordnen jetzt die z_k in solcher Reihenfolge an, daß $1/z_1 > 1/z_2 > \ldots > 1/z_n$. Dabei tragen alle Flächen mit $z_k > 0$ eine positive, alle mit $z_k < 0$ eine negative Belegung. Es leuchtet nun unmittelbar ein, daß zwischen je zwei Flächen mit gleichem Ladungssinn eine Gleichgewichtslage existieren muß, dagegen zwischen Flächen verschiedenen Vorzeichens kein Gleichgewicht möglich ist. Ist ferner $z_1 C_1' + \ldots z_n C_n' = -\omega X$ negativ, also $\omega X > 0$, so wirkt auf unsere positive Probeladung in sehr großer Entfernung $q \to +\infty$ eine resultierende negative Ladung, also Anziehung; nähert sie sich dagegen der Stelle $q = 1/z_1$, also der ersten positiven Fläche, so erfährt sie Abstoßung. Es liegt also noch eine weitere Gleichgewichtslage, etwa Q_1', rechts von $1/z_1$ (vgl. Abb. 2a). Dagegen erfährt die Probeladung für alle q links von $1/z_n$ Anziehung; dort ist somit keine Gleichgewichtslage möglich.

Falls $\omega X < 0$, wählen wir zweckmäßig $1/z_1 < 1/z_2 \ldots$ Es existiert jetzt eine Gleichgewichtslage Q_1' links von $1/z_1$. Wir erhalten also genau das gleiche Bild wie für $\omega X > 0$, wenn wir die positive mit der negativen q-Achse vertauscht denken (Abb. 2b). Falls

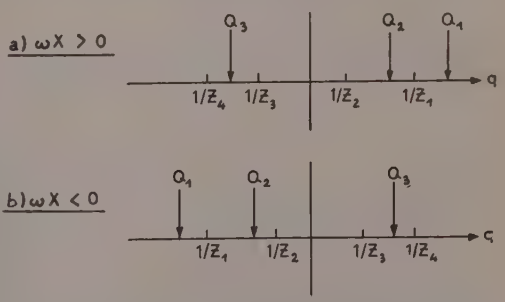


Abb. 2. Für einen vierklassigen Fall ist die Lage der charakteristischen Wurzeln Q_1, Q_2, Q_3 relativ zu den Zahlen $1/z_1, \ldots 1/z_4$ einmal a) für $\omega X > 0$, ein zweites Mal b) für $\omega X < 0$ eingetragen.

$\omega X = 0$, verschwindet die resultierende Flächenladung und es fällt offensichtlich die Gleichgewichtslage Q_1' fort. Man findet durch Grenzübergang leicht, daß in diesem Falle an die Stelle von (11) die Gleichung tritt

$$\ln \xi = q \cdot \ln \frac{c' \cdot (q - Q_2') \quad \dots \quad (q - Q_{n-1}')}{c'' \cdot (q - Q_2'') \quad \dots \quad (q - Q_{n-1}'')} \qquad (c \equiv \sum_k c_k). \qquad (12)$$

Für die Lage der $n - 2$ Wurzeln Q_2 bis Q_{n-1} gilt das gleiche wie in den Fällen $\omega X > 0$ und $\omega X < 0$.

Allgemein können wir sagen, daß alle Q_i reell und außerdem $Q_2, \dots Q_{n-1}$ dem Betrage nach kleiner oder gleich 1 sind. Da alle Überlegungen in gleicher Weise für den Nenner in (11) gelten, finden wir immer ein zusammengehöriges Paar Q_i', Q_i'' im gleichen Intervall vor.

Durchlaufen wir die q-Achse von $-\infty$ bis $+\infty$, so treten an den Stellen Q_i' bzw. Q_i'' Nullstellen oder Pole unter dem Logarithmus auf der rechten Seite von (11) bzw. (12) auf, d. h. $\ln \xi$ geht gegen $-\infty$ oder $+\infty$. Zwischen je zwei zueinandergehörigen Werten Q_i' und Q_i'' wird der Bruch negativ und $\ln \xi$ als Logarithmus einer negativen Zahl komplex. Innerhalb jedes Paares Q_i' und Q_i'' liegt also — da nur reelle Werte von $\ln \xi$ physikalisch sinnvoll sind — eine Definitionslücke unserer Funktion von q. Bei der Berechnung können wir q-Werte innerhalb dieser Lücken von vornherein ausschließen[14]. Noch wichtiger für die Tabellierung unserer Parameterfunktion (11) ist jedoch die Beantwortung folgender Frage. Genügt das Durchlaufen reeller q-Werte, um alle möglichen Werte von $\ln \xi$ zwischen $-\infty$ und $+\infty$ zu erhalten?

Es läßt sich nun zeigen, daß wir uns stets auf reelle q-Werte beschränken können, wenn für alle Wurzelpaare zugleich

$$\text{entweder } |Q_i''| \geqq |Q_i'| \quad \text{oder} \quad |Q_i''| \leqq |Q_i'|$$

gilt. Wir wollen eine solche Wurzelfolge „regulär" nennen. Liegt ein „irregulärer" Fall vor, so treten auch komplexe q-Werte auf. Den Grund hierfür ersieht man aus Abb. 3, in der ein regulärer (a) und ein irregulärer Fall (c) nebeneinander gestellt ist. Im Fall (c) fehlen in dem schraffierten Bereich der $\ln \xi$-Achse reelle q-Werte. Diese Lücke ist rechnerisch sehr unbequem — man muß hier für q komplexe Werte ansetzen und erhält transzendente Bestimmungsgleichungen für Real-

[14] Vgl. die „verbotenen" q-Werte bei Teorell, l. c. (1951) S. 469.

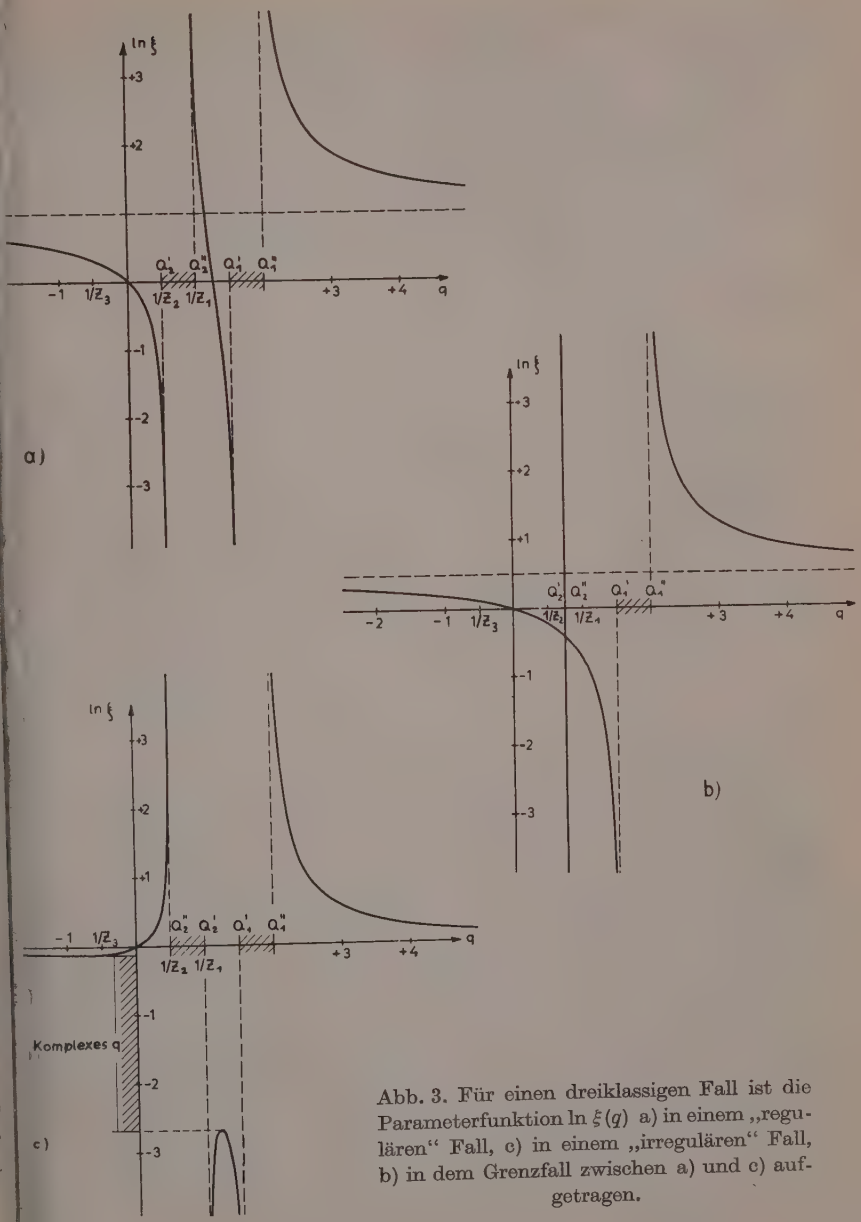


Abb. 3. Für einen dreiklassigen Fall ist die Parameterfunktion $\ln \xi(q)$ a) in einem „regulären" Fall, c) in einem „irregulären" Fall, b) in dem Grenzfall zwischen a) und c) aufgetragen.

und Imaginärteil —, so daß man bei der Berechnung der Φ_{jk} zweckmäßig diesen Bereich zunächst wegläßt. In den meisten Fällen bereitet die Überbrückung dieses Bereiches durch Interpolation keine Schwierigkeiten. Werden hohe Genauigkeitsansprüche gestellt, so wird man aus den durch Interpolation abgeschätzten Werten als nullter Näherung eine erste Näherung durch Entwicklung gewinnen. Die Unterscheidung „regulär" und „irregulär" ist mathematisch zweckmäßig, hat aber keinerlei besondere physikalische Bedeutung.

Für $\omega X = 0$ findet man durch Grenzübergang, daß im regulären Fall

$$\begin{array}{lll} \text{entweder} & c'' \geqq c' & \text{oder} \quad c'' \leqq c' \\ & |Q_i''| \geqq |Q_i'| & |Q_i''| \leqq |Q_i'| \end{array}$$

sein muß.

Die Bestimmung der charakteristischen Wurzeln aus gegebenen Konzentrationen ist kein Problem, da in der Praxis die Zahl der Wertigkeitsklassen selten über 4 liegen wird, d. h. wir werden im ungünstigsten Falle eine Gleichung 3. Grades zu lösen haben. Es ist aber zu betonen, daß der umgekehrte Weg — die Bestimmung der Konzentrationen zu gegebenen Wurzeln $Q_1, \ldots Q_{n-1}$ — einfacher ist, denn wir haben ja einander gleichgesetzt

$$\left\{\frac{z_1 C_1}{q - 1/z_1} + \ldots \frac{z_n C_n}{q - 1/z_n}\right\} \cdot (q - 1/z_1) \ldots (q - 1/z_n)$$
$$= -\omega X \cdot (q - Q_1) \ldots (q - Q_{n-1}).$$

Wählen wir also z. B. $q = 1/z_1$, so folgt sofort

$$z_1 C_1 (1/z_1 - 1/z_2) \ldots (1/z_1 - 1/z_n) = -\omega X (1/z_1 - Q_1) \ldots (1/z_1 - Q_{n-1})$$

und damit als Bestimmungsgleichung für die Konzentrationen

$$z_k C_k = -\omega X \cdot \zeta_k (1/z_k - Q_1) \ldots (1/z_k - Q_{n-1}). \tag{13}$$

Im Planckschen Grenzfall $\omega X = 0$ geht Q_1 wie $C/\omega X$ gegen unendlich und man findet für die Konzentrationen, die diesmal nur bis auf einen gemeinsamen Faktor durch die Wurzeln festgelegt werden,

$$z_k c_k = c \cdot \zeta_k (1/z_k - Q_2) \ldots (1/z_k - Q_{n-1}). \tag{14}$$

Wir merken noch an, daß ein einfacher Zusammenhang zwischen den charakteristischen Wurzeln und der „Ionenstärke" $\sum z_k^2 C_k$ bzw. der „Totalkonzentration" $\sum C_k$ besteht. Mit den Gln. (A 22), (A 23), (A 24) des Anhanges sowie Gl. (13) finden wir

$$J \equiv \sum z_k^2 C_k = -\omega X \cdot z_1 z_2 \ldots z_n \cdot Q_1 \ldots Q_{n-1} \tag{15a}$$

$$C \equiv \sum C_k \quad = \omega X (Q_1 + \cdots + Q_{n-1} - \sum 1/z_k). \tag{15b}$$

Fallen zwei charakteristische Wurzeln Q_i' und Q_i'' zusammen, so entartet ein Zweig der Parameterfunktion (11) zu einer Geraden, die parallel zur $\ln \xi$-Achse verläuft und die q-Achse an der Stelle Q_i schneidet. In Abb. 3b ist ein solcher Grenzfall zwischen regulärem und irregulärem Fall dargestellt. Für einen der Parameterwerte q_i in Gl. (5) lesen wir dann unmittelbar den Wert $q_i = Q_i$ ab.

Die Werte der Parameterfunktion $\ln \xi(q)$ lassen sich für einzelne q-Werte allgemein angeben. So findet man sofort für

$q = 1/z_k$ den Wert $\ln \xi = 1/z_k \cdot \ln C_k'/C_k''$ vgl. Gl. (9),

$q \to \pm \infty$ den Wert $\ln \xi \to (C'' - C')/\omega X$ vgl. Gl. (10),

$q = 0$ den Wert $\ln \xi = 0$.

Die übrigen $(n - 2)$ Nullstellen von $\ln \xi$ lassen sich leicht aus der Forderung

$$\sum_k \frac{z_k(C_k'' - C_k')}{q - 1/z_k} = 0$$

berechnen. Diese Gleichung ist wegen $\sum z_k(C_k'' - C_k') = 0$ nur vom $(n - 2)$ten Grade; im vierklassigen Fall also z. B. eine quadratische Gleichung.

Verschwindet eine der Konzentrationen C_k, so nimmt eine der $1/z_k$ benachbarten Wurzeln Q den Wert $1/z_k$ an, wie man unmittelbar Gl. (7) entnimmt. In Abb. 2a wurde z. B. $C_2' = 0$ und $C_1'' = 0$ angenommen, daher war $Q_2' = 1/z_2$, $Q_2'' = 1/z_1$.

4. Hohe Stromdichten.

Wir haben die verschiedenen Ionenarten ihren Wertigkeiten entsprechend in Klassen aufgeteilt. Bei der Diskussion elektrochemischer Vorgänge an geladenen Membranen ist es zweckmäßig, noch eine andere Art der Aufteilung vorzunehmen. Und zwar wollen wir Ionen, deren Ladung gleiches Vorzeichen hat wie die Membranladung, „Co-ionen" nennen; hingegen bezeichnen wir alle übrigen Ionen, die gerade umgekehrtes Vorzeichen haben, als „Gegen-ionen". So sind beispielsweise die Kationen bei einem Kationenaustauscher „Gegen-ionen". Die Äquivalentkonzentration der Gegen-ionen ist stets größer, und zwar um den Betrag X der Membranladung, als die der Co-ionen. Die Gesamtkonzentration der Gegen-ionen kann einen gewissen Mindestwert nicht unterschreiten, während die Konzentration der Co-ionen verschwinden kann. — Diese Einteilung wird natürlich im Grenzfall $\omega X = 0$ willkürlich.

a) Es liegt nur eine Gegen-ionen-Klasse vor

Für hohe Stromdichten und damit für große Beträge von $\ln \xi$ nehmen die Parameterwerte q_j, die in Gl. (5) einzusetzen sind, die Werte der charakteristischen Wurzeln Q_i' bzw. Q_i'' an, wie man aus Gl. (7) abliest oder anschaulich an Abb. 3 verifiziert. Sind nun z. B. alle Q_i positiv, so können wir auf Grund von Gl. (13) den Faktor II_k in Gl. (5) ersetzen durch

$$II_k = z_k C_k''/(-\omega X) \qquad \text{für } \ln \xi \to +\infty \tag{16}$$
$$II_k = z_k C_k'/(-\omega X) \qquad \text{für } \ln \xi \to -\infty.$$

Die Q_i sind nach unseren Untersuchungen in Ziffer 3 dann alle positiv, wenn $\omega X > 0$ und nur eine Gegen-ionen-Klasse vorkommt (d. h. nur z_n negativ ist. Ist jedoch $\omega X < 0$ und wieder nur eine Gegen-ionen-Klasse vorhanden, so vertauschen sich in (16) C_k'' und C_k', da jetzt alle Q_i negativ sind.

Wählen wir beispielsweise eine kationen-austauschende Membran ($\omega X < 0$), so finden wir nach (5) für Kationen und große positive Werte des Potentials

$$\Phi_{jk} = -\frac{D_{jk}}{\delta} \cdot \frac{C_{jk}''}{C_k''} z_k C_k' \cdot \left(\ln \xi - \frac{C'' - C'}{\omega X}\right) \qquad \begin{pmatrix} z_k > 0 \\ \ln \xi \to +\infty \end{pmatrix}. \tag{17a}$$

(Da der Faktor III in Gl. (5), im Gegensatz zu I_{jk} und II_k, von ξ nur logarithmisch abhängt, empfiehlt es sich, den Term $(C'' - C')$ als Korrekturglied beizubehalten.) Die positive Stromrichtung weist also in Abb. 1 von rechts nach links. Der Faktor $D_{jk} C_{jk}''/C_k''$ ist unmittelbar verständlich. Er gibt den Bruchteil des Flusses der gesamten Klasse k an, der von der einzelnen Ionenart j geliefert wird. Da bei hoher Stromdichte der Kationenfluß von rechts nach links ("influx") den Fluß von links nach rechts („outflux") stark überwiegt, sind für diesen Quotienten die Konzentrationen rechts maßgebend. Dagegen ist es auf den ersten Blick verblüffend, daß in dem Klassenfaktor $z_k C_k'$ die Konzentration auf der linken Membranseite maßgeblich wird. Zur Deutung dieses Phänomens müssen wir noch den Fluß der Co-ionen, also hier der Anionen, anschreiben. Wir finden

$$\Phi_{jk} = -\frac{D_{jk}}{\delta} \cdot \frac{C_{jk}'}{C_k'} z_k C_k' \cdot \left(\ln \xi - \frac{C'' - C'}{\omega X}\right) \qquad \begin{pmatrix} z_k < 0 \\ \ln \xi \to +\infty \end{pmatrix}. \tag{17b}$$

Da der Anionenfluß von links nach rechts gerichtet ist, tauchen jetzt in dem Ionenfaktor $D_{jk} C_{jk}'/C_k'$ die linksseitigen Konzentrationen auf. Auch hier ist der Klassenfaktor $z_k C_k'$ durch die Konzentrationen links

bestimmt. Eine genauere Untersuchung zeigt nun, daß bei der gewählten Stromrichtung sich fast in der gesamten Membran die linksseitigen Konzentrationen einstellen und erst in unmittelbarer Nähe der rechten Grenzfläche auf die Werte C''_{jk} übergehen. In Abb. 4a ist der Konzentrationsverlauf für einen einfachen Elektrolyten in einem Kationenaustauscher bei hoher Stromdichte eingezeichnet. Man gewinnt aus der Abbildung den Eindruck, daß die Co-ionen in Flußrichtung in die Membran hineingeschwemmt werden. Ein solcher

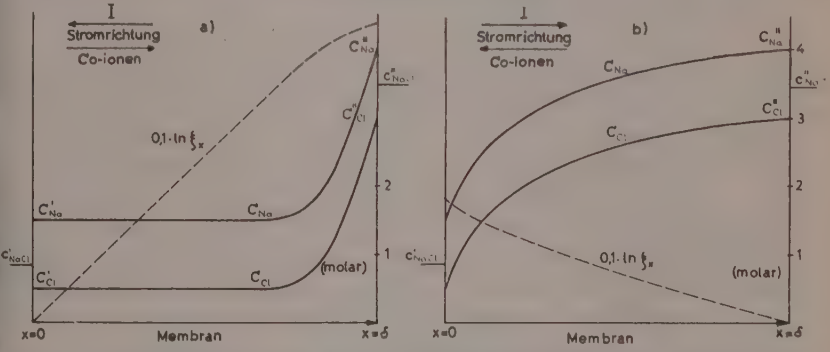


Abb. 4. Gleichrichterwirkung eines Kationenaustauschers bei verschiedenen Außenkonzentrationen. a) Stromrichtung von der konzentrierten zur verdünnten Seite; Co-ionenfluß = Anionenfluß in umgekehrter Richtung. b) Umgekehrte Stromrichtung, wie unter a) bei gleicher Stromdichte. Membranwiderstand im Falle a) höher.

„Schwemmeffekt" würde die Gegen-ionen gerade in der umgekehrten Richtung mitführen. Dies ist aber aus Gründen der Elektroneutralität unmöglich, da die Konzentration der Gegen-ionen immer um den konstanten Betrag X höher liegen muß als die der Co-ionen. Es ist nun offenbar so, daß sich bei dieser Konkurrenz diejenige Ionensorte durchsetzt, für die der Unterschied in den Überführungszahlen links und rechts größer ist — und das sind gerade die Co-ionen.

Kehren wir jetzt die Stromrichtung um, so finden wir nach (5) und (16) für die

$$\text{Kationen: } \Phi_{jk} = -\frac{D_{jk}}{\delta}\frac{C'_{jk}}{C'_k} z_k C''_k \cdot \left(\ln \xi - \frac{C'' - C'}{\omega X}\right) \qquad (z_k > 0,\ \ln \xi \to -\infty) \qquad (18a, b)$$

$$\text{Anionen: } \Phi_{jk} = -\frac{D_{jk}}{\delta}\frac{C''_{jk}}{C''_k} z_k C''_k \cdot \left(\ln \xi - \frac{C'' - C'}{\omega X}\right) \qquad (z_k < 0,\ \ln \xi \to -\infty).$$

Auch jetzt wird die Richtung des Schwemmeffektes wieder von den Co-ionen diktiert, deren Fluß diesmal von rechts nach links gerichtet ist (Abb. 4b).

Wir haben in dem Schwemmeffekt eine wesentliche Ursache für die Gleichrichterwirkung geladener Membranen gefunden[15]. Aus den Gln. (17), (18), zusammen mit dem Ausdruck für die Stromdichte Gl. (8), können wir sofort die Leitfähigkeiten bei hohen Stromdichten und damit das „Rektifikations-Verhältnis“[15] der Membran ausrechnen.

Eine ganz neue Situation tritt auf, wenn

b) mehrere Gegen-ionen-Klassen vorliegen.

Zu einem gegebenen System gehören jetzt gleichzeitig positive und negative Paare Q_i', Q_i''. Ein negativer q-Wert vor dem Logarithmus auf der rechten Seite von Gl. (11) entspricht einer Vertauschung von Zähler und Nenner unter dem Logarithmus. Die Q_i'' übernehmen daher im Bereich negativer q die Rolle der Q_i' im Bereich positiver q. Wir haben also als Grenzwert für die $q_1, \ldots q_{n-1}$ in (5) zugleich Werte Q_i' und Q_i'' einzusetzen. Das bedeutet, daß wir Gl. (13) nicht mehr anwenden dürfen, da sie nur für einfach oder nur für zweifach gestrichene Größen gilt. Wählen wir als Beispiel das 3-klassige System $NaCl$, Na_2SO_4 und einen Anionenaustauscher ($\omega X > 0$): Es liegt ein Wurzelpaar Q_1', Q_1'' rechts von $1/z_1 = 1$, ein zweites Paar Q_2', Q_2'' zwischen $1/z_2 = -1/2$ und $1/z_3 = -1$. Wir finden z. B. im limes $\ln \xi \to +\infty$ bzw. $-\infty$ die Flüsse

$$\Phi_{Cl} = -\frac{D_{Cl}}{\delta}\left(\ln \xi - \frac{C''-C'}{\omega X}\right)\left\{C''_{Cl}\,\frac{1+Q_2'}{1+Q_2''} \text{ bzw. } C'_{Cl}\,\frac{1+Q_2''}{1+Q_2'}\right\}$$

$$\Phi_{SO_4} = -\frac{D_{SO_4}}{\delta}\left(\ln \xi - \frac{C''-C'}{\omega X}\right)\left\{C''_{SO_4}\,\frac{1+Q_2'}{1+Q_2''} \text{ bzw. } C'_{SO_4}\,\frac{1+2Q_2''}{1+2Q_2'}\right\} \quad (19)$$

$$\Phi_{Na} = +\frac{D_{Na}}{\delta}\left(\ln \xi - \frac{C''-C'}{\omega X}\right)\left\{\underbrace{C''_{Na}\,\frac{1-Q_2'}{1-Q_2''}}_{\text{für } \ln \xi \to +\infty} \text{ bzw. } \underbrace{C'_{Na}\,\frac{1-Q_2''}{1-Q_2'}}_{\ln \xi \to -\infty}\right\}$$

Dabei haben wir wieder (13) verwendet, jedoch die entsprechenden „Korrekturfaktoren“ $(1+Q_2')/(1+Q_2'')$ usf. eingefügt. Daß der

[15] Er ist nicht die einzige Ursache für eine Gleichrichterwirkung. Auch bei gleichen Klassenkonzentrationen zu beiden Membranseiten ($C_k' = C_k''$) hängt die Leitfähigkeit im allgemeinen von der Stromrichtung ab, wenn zwei Ionenarten der gleichen Klasse verschiedene Beweglichkeiten haben. Vgl. hierzu Teorell, l. c. (1951) S. 467.

Schwemmeffekt nicht mehr in der einfachen, unter a) diskutierten Form auftritt, hat seinen physikalischen Grund offenbar darin, daß bei zwei oder mehr Gegen-ionen-Klassen das System mehr „Freiheitsgrade" zur Erfüllung der Elektroneutralität bietet.

Der von Teorell untersuchte zweiklassige Fall kennt natürlich nicht den Fall b), da er von vornherein auf eine Gegen-ionen-Klasse beschränkt ist. Für die elektrodialytische Trennung von Ionen verschiedener Wertigkeit mittels geladener Membranen ist jedoch gerade der Fall b) wichtig, da der Hauptanteil des Stromes von den Gegenionen übernommen wird. Auf die naheliegende Aufgabe, aus unseren allgemeinen Gleichungen optimale Bedingungen zur Ionentrennung aufzusuchen, wollen wir hier jedoch nicht näher eingehen.

c) Freie Lösung: $\omega X = 0$

Für große Beträge des Potentials $\ln \xi$ liefert Gl. (12) eine Wurzel $q_1 = \ln \xi / \ln (c'/c'')$. Die übrigen $q_2, \ldots q_{n-1}$ nehmen die Werte $Q_2', \ldots Q_{n-1}'$ bzw. $Q_2'', \ldots Q_{n-1}''$ an, je nach dem Vorzeichen des Stromes und der charakteristischen Wurzel Q_i. Sind z. B. alle $Q_2, \ldots Q_{n-1}$ positiv und geht $\ln \xi \to -\infty$, so finden wir für Kationen mit Hilfe von Gl. (14)

$$\Phi_{jk} = -z_k \frac{D_{jk}}{\delta} c_{jk}' \frac{c''/c' - 1}{\ln c''/c'} \ln \xi, \tag{20a}$$

hingegen für $\ln \xi \to +\infty$

$$\Phi_{jk} = -z_k \frac{D_{jk}}{\delta} c_{jk}'' \frac{c'/c'' - 1}{\ln c'/c''} \ln \xi. \tag{20b}$$

Haben die Q_i nicht alle gleiches Vorzeichen, so treten ähnliche „Korrekturfaktoren" $(1/z_k - Q_i')/(1/z_k - Q_i'')$ auf wie unter b).

Wir merken noch an, daß für $\omega X = 0$ bei gleichen Totalkonzentrationen $c' = c'' = c$ ganz allgemein — also nicht nur für große Beträge des Potentials — an die Stelle des Produktes $(c'' - c') \cdot (1/z_k - q_1)$ in Φ_{jk} einfach $c \cdot \ln \xi$ tritt; denn im limes $c'' \to c' \to c$ gilt $(c'' - c')/\ln(c''/c') \to c$.

5. Strom-Spannungs-Beziehung. Freie Diffusion.

Der Zusammenhang zwischen Stromdichte I und dem Potential wird im allgemeinen Fall durch die Parameterdarstellung (5), (7) und die Beziehung (8) hergestellt. Offenbar ist es nun viel leichter, zu einem vorgegebenen Potential $\ln \xi$ die zugehörige Stromdichte I zu bestimmen als umgekehrt. Wollen wir beispielsweise das zu verschwindendem Strom gehörige „Ruhepotential" $\ln \xi_o$ bestimmen, so

müssen wir zunächst die Flüsse Φ_{jk} und sodann I als Funktion von $\ln \xi$ tabellieren und nachträglich den Wert $\ln \xi_0$ heraussuchen[16]. Der experimentell so wichtige Sonderfall der „freien Diffusion" ($I = 0$) bedeutet also im allgemeinen keine rechnerische Vereinfachung. Der Grund für diesen Sachverhalt — der für die meisten elektrochemischen Systeme, in denen mehrere Teilvorgänge nebeneinander ablaufen, typisch ist — liegt offensichtlich darin, daß das Potential $\ln \xi$ als direkte Ursache für den einzelnen Fluß Φ_{jk} aufgefaßt werden kann, während I nur eine pauschale Aussage für die Gesamtheit der Flüsse bedeutet.

In einfacheren Fällen gelingt es jedoch, den Parameter q zu eliminieren und so zu einem direkten Zusammenhang zwischen dem Potential $\ln \xi$ und der Stromdichte bzw. den Flüssen zu gelangen. Ein solcher Spezialfall liegt z. B. vor, wenn

a) gleiche Klassen-Konzentrationen

auf beiden Membranseiten vorgegeben sind, also $C_k' = C_k'' = C_k$ für alle k gilt. Da jetzt jedes konjugierte Paar $Q_i' = Q_i'' = Q_i$ zusammenfällt, entartet die Parameterfunktion vollständig. Für alle q-Werte außerhalb der Wurzeln Q_i verschwindet das Potential, für $q = Q_i$ nimmt es jeden beliebigen Wert an. Wir können also in (7) einsetzen $q_1 = Q_1$, $q_2 = Q_2$, . . . und erhalten wegen $C'' = C'$ und mit Gl. (13)

$$\Phi_{jk} = -z_k \frac{D_{jk}}{\delta} \frac{C_{jk}'' \xi^{z_k} - C_{jk}'}{\xi^{z_k} - 1} \ln \xi. \tag{21}$$

Führen wir die Abkürzung $V_k' = \sum_j D_{jk} C_{jk}'$ ein, so finden wir nach (8) für die Stromdichte

$$I = -\frac{F}{\delta} \cdot \sum_k z_k^2 \cdot \frac{V_k'' \xi^{z_k} - V_k'}{\xi^{z_k} - 1} \ln \xi. \tag{22}$$

Im Falle freier Diffusion erhalten wir eine algebraische Gleichung für ξ_0

$$\sum_k z_k^2 \cdot \frac{V_k'' \xi_0^{z_k} - V_k'}{\xi_0^{z_k} - 1} = 0. \tag{23}$$

b) Zweiklassiger Fall.

Da der Parameter q nur linear in dem Faktor $(1/z_k - q)$ auftritt, kann man q explizit durch Φ_{jk} oder I ausdrücken und erhält nach Einsetzen in (11) eine parameterfreie Darstellung. Im allgemeinen ist

[16] Vgl. Teorell, l. c. (1951) Abb. 4, S. 465; l. c. (1953) Abb. 10, S. 335.

die Parameterdarstellung jedoch handlicher und nur in Sonderfällen ist die explizite Schreibweise vorzuziehen. So erhält man z. B. als Verallgemeinerung einer von BEHN[5] für 1,1-wertige Elektrolyte aufgestellten Transportgleichung für $\omega X = 0$

$$\Phi_{j+} = \frac{D_{j+}}{\delta} \frac{c''_{j+}\,\xi^{z_+} - c'_{j+}}{c''_{+}\,\xi^{z_+} - c'_{+}} \cdot \frac{z_+ z_-}{z_+ - z_-} \left(1/z_+ - \frac{\ln \xi}{\ln c'/c''} \right) (c'' - c'). \tag{24}$$

Speziell im Falle „freier Diffusion" ($I = 0$) folgt

$$\frac{v''_{+}\,\xi_0^{z_+} - v'_{+}}{v''_{-}\,\xi_0^{z_-} - v'_{-}} = \frac{c''_{+}\,\xi^{z_+} - c'_{+}}{c''_{-}\,\xi^{z_-} - c'_{-}} \cdot \frac{1/z_- \cdot \ln c'/c'' - \ln \xi_0}{1/z_+ \cdot \ln c'/c'' - \ln \xi_0} \tag{24a}$$

$$\text{mit } v'_{+} = \sum_j D_{j+} c'_{j+} \text{ usf.},$$

also eine transzendente Bestimmungsgleichung für das Diffusionspotential $\ln \xi_0$.

Bringt man eine geladene Membran zwischen zwei verschieden konzentrierte Lösungen eines einfachen Salzes — etwa $CaCl_2$ —, tritt also nur eine Kationen- und eine Anionensorte auf, so findet man z. B. für das Ruhepotential

$$\ln \xi_0 = U \cdot \ln \frac{J' + \omega X \cdot z_+ z_- U}{J'' + \omega X \cdot z_+ z_- U}, \tag{25}$$

$$\text{wobei } U = \frac{D_+ - D_-}{z_+ D_+ - z_- D_-} \quad \text{und } J' = z_+^2 C'_+ + z_-^2 C'_-.$$

Fügt man noch die Summe der beiden DONNAN-Potentiale an den Membrangrenzflächen hinzu (vgl. Ziffer 9), so hat man eine verallgemeinerte TEORELL-MEYER-SIEVERS-Beziehung[17] für das Membranruhepotential gefunden.

6. Anschluß an die TEORELL sche Theorie.

Wir können die Gleichung (11) im zweiklassigen Fall in der Form schreiben

$$\ln \xi = q \cdot \ln \frac{J' + \omega X \cdot z_+ z_- q}{J'' + \omega X \cdot z_+ z_- q}. \tag{26}$$

Damit gelangen wir nun ohne weiteres zu der TEORELLschen Darstellung der Flußgleichungen, wenn wir einen neuen Parameter $\bar{k}$ durch

[17] T. TEORELL, Proc. Soc. exp. Biol. Med. **33** (1935) 282; K. H. MEYER und J. F. SIEVERS, Helv. chim. Acta **19** (1936) 649, 665, 987.

$q = -\ln\xi/\ln\bar{k}$ einführen und speziell $z_+ = +1$, $z_- = -1$ wählen. So ergibt sich z. B. für den Kationenfluß

$$\Phi_{jk} = -(C''_+ - C'_+ - 0{,}5\,\omega X \ln\xi)\,\frac{\ln\xi\,\bar{k}}{\ln\bar{k}}\cdot\frac{D_{j+}}{\delta}\,\frac{C''_{j+}\cdot\xi - C'_{j+}}{C''_+\cdot\xi - C'_+},$$

wenn wir $J = C = 2C_+ + \omega X$ einsetzen.

Die Parametergleichung der Teorellschen Theorie erhalten wir mit den gleichen Substitutionen aus Gl. (26)

$$\bar{k} = \frac{C''_+ + 0{,}5\,\omega X\cdot\ln\xi\,\bar{k}/\ln k}{C'_+ + 0{,}5\,\omega X\cdot\ln\xi\,\bar{k}/\ln\bar{k}}.$$

In der Schreibweise (26) zeigt diese Relation in einprägsamer Form den Zusammenhang zwischen der erweiterten Teorellschen Theorie und der viel spezielleren ersten Fassung in Gl. (25). Es ergab sich nämlich bei der Ableitung von (25) einfach: $q = U$.

7. Gleiche Ionenbeweglichkeiten.

Können wir näherungsweise alle Ionenbeweglichkeiten u_{jk} einander gleichsetzen: $u_{jk}\cdot RT = D_{jk} = D$, so vereinfacht sich der Zusammenhang zwischen der Stromdichte I und der Potentialdifferenz $\ln\xi$. Zunächst liefern die Faktoren I_{jk} bei der Summation über j nur den Beitrag D/δ. Andererseits läßt sich die $\bar{k}$-Summe der Faktoren II_k auf Grund der Gleichung (A 23) des Anhanges durchführen, so daß wir erhalten

$$I = -\frac{FD}{\delta}\cdot z_1 z_2 \ldots z_n \cdot q_1 \ldots q_{n-1}\cdot(C'' - C' - \omega X\cdot\ln\xi). \quad (27)$$

Enthält das betrachtete System nur eine Gegenionen-Klasse (siehe Ziffer 4a), so können wir bei hohen Stromdichten das Produkt $z_1 \ldots z_n \cdot Q_1 \ldots Q_{n-1}$ mittels Gleichung (15a) durch die Ionenstärke ausdrücken. Wir finden etwa für einen Kationenaustauscher

$$I = -\frac{FD}{\delta}\cdot\left(\ln\xi - \frac{C''-C'}{\omega X}\right)\cdot\begin{cases} J' \ldots & \text{für } \ln\xi \to +\infty \\ J'' \ldots & \text{für } \ln\xi \to -\infty. \end{cases} \quad (28)$$

Gl. (28) können wir mit $D_{jk} = D$ auch direkt aus (17), (18) ablesen. (20) liefert analoge Gleichungen für den Fall $\omega X = 0$.

8. Potential- und Konzentrationsverlauf innerhalb der Membran bzw. Diffusionszone.

Wie wir bereits im Anschluß an Gl. (8) festgestellt haben, können wir in unseren Gleichungen (5) und (7) für C''_{jk}, C''_k, C'', $\ln\xi$, δ auch Werte im Inneren der Membran (oder Diffusionszone) an der Stelle x,

also $C_{jk}(x)$, $C_k(x)$, $C(x)$, $\ln \xi_x$, x, einsetzen. Wenn wir etwas über die x-Abhängigkeit dieser Größen erfahren wollen, müssen wir die entsprechenden Randwerte an den Stellen $x = 0$ und δ als bekannt voraussetzen. Es ist für das Folgende zu beachten, daß die Wurzeln $q_1, \ldots q_{n-1}$ für jeden Membranquerschnitt x denselben Wert haben, da sie als Lösungen der Gl. (A 15) nur von den Konstanten a_k abhängen. Jede der Größen $q_1, \ldots$ erfüllt andererseits Gl. (11), die wir jetzt in der Form schreiben

$$\ln \xi_o = q \cdot \ln \frac{(q - Q_1') \ldots (q - Q_{n-1}')}{(q - Q_1) \ldots (q - Q_{n-1})} . \tag{29}$$

Dabei sind $Q_1(x), \ldots Q_{n-1}(x)$ die zu den Konzentrationen $C_k(x)$ im Membraninneren gehörigen charakteristischen Wurzeln. Setzen wir $q_1, \ldots q_{n-1}$ der Reihe nach in diese Gleichung ein, so bekommen wir zunächst $(n-2)$ Relationen zwischen $Q_1, \ldots Q_{n-1}$

$$A_1 \cdot (q_1 - Q_1) \ldots (q_1 - Q_{n-1})^{q_1} = A_2 \cdot (q_2 - Q_1) \ldots (q_2 - Q_{n-1})^{q_2} = \cdots$$
$$= A_{n-1} \cdot \left| (q_{n-1} - Q_1) \cdot \ldots (q_{n-1} - Q_{n-1}) \right|^{q_{n-1}}$$
$$\text{mit} \quad 1/A_1 = (q_1 - Q_1') \ldots (q_1 - Q_{n-1}')^{q_1} \text{ usf.} \tag{30}$$

Wählt man etwa einen bestimmten Wert für Q_1, so liefert dieses System alle übrigen Größen $Q_2, \ldots Q_{n-1}$, aus denen man mit Hilfe von (13) die Klassenkonzentrationen C_k errechnet. Setzen wir die Q, zusammen etwa mit $q = q_1$, in (29) ein, so finden wir das zugehörige Potential $\ln \xi_x$. Benutzen wir nun das Integral Gl. (A 4), so erhalten wir den entsprechenden Wert von x aus

$$\frac{x}{\delta} = \frac{C - C' - \omega X \cdot \ln \xi_x}{C'' - C' - \omega X \cdot \ln \xi_\delta} \qquad \begin{matrix} \xi_x \equiv \xi(x) \\ \xi_\delta \equiv \xi(x = \delta). \end{matrix} \tag{31a}$$

Man kann hier C auch direkt durch die Q_i ausdrücken nach Gl. (15b)

$$\frac{x}{\delta} = \frac{\ln \xi_x - \Sigma (Q_i - Q_i')}{\ln \xi_\delta - \Sigma (Q_i'' - Q_i')} . \tag{31b}$$

Enthalten einzelne Klassen mehrere Ionensorten, so liefert uns schließlich das Integral Gl. (A 1) auch noch die zugehörige Konzentration $C_{jk}(x)$

$$\frac{C_{jk}\, \xi_x^{z_k} - C_{jk}'}{C_k\, \xi_x^{z_k} - C_k'} = \frac{C_{jk}''\, \xi_\delta^{z_k} - C_{jk}'}{C_k''\, \xi_\delta^{z_k} - C_k'} , \tag{32}$$

wenn wir die eben bestimmten Größen C_k und ξ_x einsetzen[18].

[18] Vgl. die ganz analog abgeleiteten Gleichungen bei Teorell, l. c. (1951) Gl. (27) und (28).

Im zweiklassigen Fall fällt das System (30) ganz fort, wir können direkt mit einem gewählten Wert von Q_1 in Gl. (29) eingehen. Im dreiklassigen Fall müssen wir eine transzendente Gleichung

$$\frac{q_2 - Q_2|^{q_2}}{q_1 - Q_2|^{q_1}} = \frac{|q_1 - Q_1|^{q_1}}{|q_1 - Q_2|^{q_2}} \cdot \frac{A_1}{A_2} \tag{33}$$

nach der Unbekannten Q_2 auflösen, was numerisch keine Schwierigkeiten bereitet. Im vierklassigen Fall ist dagegen die Auflösung eines transzendenten Systems für zwei Unbekannte Q_2 und Q_3 bereits recht mühsam.

In freier Lösung ($\omega X = 0$) liegen die Verhältnisse etwas einfacher. Im zweiklassigen Fall finden wir zu einem gewählten Wert von c nach (12)

$$\ln \xi_x = \ln \xi_\delta \cdot \frac{\ln c/c'}{\ln c''/c'}, \tag{34}$$

wobei c durch Gl. (31) diesmal als lineare Funktion von x gegeben ist

$$c = x/\delta \cdot (c'' - c') + c'. \tag{35}$$

Im dreiklassigen Fall tritt bei gewähltem Wert von Q_2 an die Stelle von (33) die explizite Bestimmungsgleichung für c

$$\left(\frac{c}{c'}\right)^{q_2 - q_1} = \frac{|q_1 - Q_2|^{q_1}}{|q_2 - Q_2|^{q_2}} \cdot \frac{A_1}{A_2} \quad \text{mit} \quad 1/A_1 = |q_1 - Q_2'|^{q_1}. \tag{36}$$

Im vierklassigen Fall erhält man nach Elimination von c/c' eine transzendente Gleichung für Q_2, Q_3.

Betrachten wir die Gleichungen (29) bis (36), so kommen wir zu einer physikalisch interessanten Aussage: Bei vorgegebenem Potential $\ln \xi_\delta$ ist die Konzentrationsverteilung in der Membran — im stationären Zustand — nicht von den Beweglichkeiten der Ionen abhängig! Diese Aussage ist natürlich davon unabhängig, daß zur Berechnung des Potentials $\ln \xi_\delta$ bei (experimentell) vorgegebenem Strom die Beweglichkeiten bekannt sein müssen.

9. Donnan-Gleichgewicht, Verteilungskoeffizienten, Beweglichkeiten.

Wir haben bei unseren Rechnungen die Konzentrationsangaben auf das Membraninnere bezogen; ebenso war unter $\ln \xi$ stets die Potentialdifferenz zwischen den beiden Grenzflächen innerhalb der Membran zu verstehen. Für den Ionentransport in freier Lösung ist damit unsere Aufgabe gelöst, denn hier schließen die Konzentrationen

und das Potential im Inneren der betrachteten konvektionsfreien Schicht stetig an die Werte in den angrenzenden Elektrolyträumen an. Hingegen erleiden an der Phasengrenze Außenelektrolyt/geladene Membran die Konzentrationen und das Potential im allgemeinen eine sprungartige Änderung, so daß wir unsere Formeln in der Praxis erst anwenden können, nachdem wir uns Kenntnis über die Innenkonzentrationen verschafft haben.

Prinzipiell ist es nun möglich, wenn wir das einfache TEORELLsche Modell der geladenen Membran voraussetzen, die Innenkonzentrationen und das Phasengrenzpotential aus den Außenkonzentrationen zu berechnen. Betrachten wir zunächst den Fall, daß sich die Membranphase mit der Außenlösung im Gleichgewicht befindet. Dann verschwindet auf der rechten Seite von (4) der Fluß Φ_{jk} und wir erhalten nach Integration durch die Phasengrenze

$$C'_{jk} = c'_{jk} \cdot \xi'^{-z_k}, \tag{37}$$

wenn C'_{jk} bzw. c'_{jk} die Konzentrationen an der Stelle $x = 0$ und

$$\ln \xi' = \frac{F}{RT} \cdot (\Phi' - \varphi') \tag{38}$$

die Differenz des Potentials innen (Φ') und außen (φ') bedeuten. Wir wollen das Phasengrenzpotential an der Stelle $x = \delta$ ganz ähnlich definieren

$$\ln \xi'' = \frac{F}{RT} \cdot (\Phi'' - \varphi''),$$

wobei sich wieder Φ'' auf die Membranphase, φ'' auf den Außenelektrolyten bezieht. Dann gilt (37) analog für doppelt gestrichene Größen, und die gesamte Membranspannung von Außenlösung (') zu Außenlösung ('') beträgt[19]

$$\varphi'' - \varphi' = \frac{RT}{F} \cdot (\ln \xi_\delta + \ln \xi' - \ln \xi''). \tag{39}$$

Setzen wir nun z. B. (37) in die Elektroneutralitätsbedingung (3a) ein, so erhalten wir eine algebraische Gleichung zur Bestimmung von ξ' aus den Außenkonzentrationen c'_{jk}

$$\sum_k z_k c'_k (\xi')^{-z_k} = -\omega X \quad \text{mit} \quad c'_k \equiv \sum_j c'_{jk}. \tag{40}$$

Den Wert der Membranladung ωX betrachten wir als vorgegeben. Bei

[19] Vgl. TEORELL, l. c. (1953) Gl. (19:1) u. (20:1).

Ionenaustauschern ist eine genaue analytische Bestimmung dieser „Austauschkapazität" im allgemeinen einfach. Bei biologischen Membranen kann man etwa nach dem Verfahren von Meyer-Sievers die Membranladung graphisch aus Potentialmessungen mit einem einfachen 1,1-wertigen Elektrolyten bestimmen. (Bezüglich der Ausschaltung von Fehlerquellen vgl. [20].)

Setzen wir den aus (40) errechneten Wert von ξ' in (37) ein, so finden wir die gesuchten Werte C'_{jk}.

Wir erhalten aus (37) das Donnan-Gleichgewicht für zwei verschiedene Ionenarten, indem wir ξ' eliminieren; etwa

$$\begin{aligned} &C_{i1}/C_{j1} = c_{i1}/c_{j1} \quad \text{für Ionen der Klasse } k = 1 \\ &(C_{i1})^{z_i}/(C_{j2})^{z_j} = (c_{i1})^{z_i}/(c_{j2})^{z_j} \qquad \text{für } k = 1 \text{ und } 2. \end{aligned} \tag{41}$$

Verschwinden die Ionenflüsse Φ_{jk} nicht, so bleiben diese Beziehungen nur dann richtig, wenn wir eine merkliche Hemmung für den Durchtritt der Ionen an der Phasengrenze ausschließen können. Die Forderung, daß an der Grenzfläche Gleichgewicht vorliegt, ist ein wesentlicher Bestandteil des Teorellschen Modelles.

Will man die unter stark idealisierten Voraussetzungen entwickelte Theorie auf reale Systeme anwenden, so wird man besonders kritisch bei Anwendung der Umrechnungsformeln (37), (40) und (41) sein müssen. Wir haben ja in unseren Rechnungen den statistischen Anteil der Ionenwechselwirkung, also die „Aktivitätskoeffizienten", nicht beachtet. Am stärksten wirkt sich diese Vernachlässigung natürlich beim Übergang von einer Phase zur anderen aus. Man wird daher im allgemeinen eine direkte experimentelle Bestimmung der Ionenkonzentrationen vorziehen, etwa durch Messung von Austauschgleichgewichten.

Bei Berechnung der Ionenflüsse benötigen wir ferner die Selbstdiffusionskoeffizienten oder die Beweglichkeiten innerhalb der Membran. Meist werden in der Literatur — in Unkenntnis genauerer Daten — die Beweglichkeiten in Wasser bei einer den Versuchsbedingungen entsprechenden mittleren Konzentration eingesetzt. Experimentelle Messungen führen aber meist zu erheblich kleineren Werten. Bezüglich der verschiedenen Methoden der Messung, auf die hier nicht eingegangen werden kann, vgl. Anm. 20.

[20] R. Schlögl, Z. f. Elektrochem. 57 (1953) 195.

10. Zwei Anwendungsbeispiele.

I. Elektrodiffusion in einer geladenen Membran.

Wir bringen eine Anionenaustauscher-Membran zwischen eine Lösung von $MgSO_4$ (linke Seite) und eine Lösung, die nebeneinander Na_2SO_4 und K_2SO_4 enthält (rechte Seite); wir wählen folgende Konzentrationen (in Mol/l):

$$c'_{Na} = 0 \qquad c'_K = 0 \qquad c'_{Mg} = 0{,}707 \qquad c'_{SO_4} = 0{,}707$$
$$c''_{Na} = 0{,}229 \qquad c''_K = 0{,}677 \qquad c''_{Mg} = 0 \qquad c''_{SO_4} = 0{,}453.$$

Die Konzentration der fixierten Ladungen in der gequollenen Membran sei experimentell zu $\omega X = 1{,}0 \cdot 10^{-3}$ Äquivalente/cm³ bestimmt worden. Wir führen die Berechnung der Flüsse Φ_{jk} und der Stromdichte I in folgenden Schritten durch.

1. Umrechnung auf Innenkonzentrationen.

Setzen wir die vorgegebenen Außenkonzentrationen in (40) ein, so finden wir als Bestimmungsgleichung für ξ' und ξ''

$$2 \cdot 0{,}707 \cdot \xi'^{-2} - 2 \cdot 0{,}707 \cdot \xi'^{+2} = -1$$
$$(0{,}229 + 0{,}677) \cdot \xi''^{-1} - 2 \cdot 0{,}453 \cdot \xi''^{+2} = -1$$

mit den Lösungen $\xi' = 1{,}189$; $\xi'' = 1{,}355$. Mit diesen Werten erhalten wir nach (37) die Innenkonzentrationen

$$C'_{11} = C'_{Na} = 0$$
$$C'_2 = C'_{Mg} = 0{,}5 \quad C'_3 = C'_{SO_4} = 1 \quad C' = 1{,}5$$
$$C'_{21} = C'_K = 0$$
$$C''_{11} = C''_{Na} = 1/6$$
$$C''_2 = C''_{Mg} = 0 \quad C''_3 = C''_{SO_4} = 5/6 \quad C'' = 1{,}5.$$
$$C''_{21} = C''_K = 3/6$$

2. Bestimmung der charakteristischen Wurzeln.

Der Zähler bzw. Nenner der rechten Seite von Gl. (7) liefert uns zur Bestimmung der Wurzeln Q die Gleichungen

$$\frac{0}{q-1} + \frac{1}{q-1/2} - \frac{2}{q+1/2} = 0. \quad \text{Daraus folgt } Q'_1 = 1{,}5 \quad Q'_2 = 1.$$
$$\frac{2/3}{q-1} + \frac{0}{q-1/2} - \frac{5/3}{q+1/2} = 0. \qquad Q''_1 = 2 \quad Q''_2 = \frac{1}{2}.$$

Die Wurzelfolge ist also irregulär: $|Q''_2| < |Q'_2|$; $|Q''_1| > |Q'_1|$.

3. Zeichnung der Parameterfunktion.

Die Darstellung der zu diesen charakteristischen Wurzeln gehörigen Parameterfunktion haben wir bereits in Abb. 3c vorweggenommen.

4. Asymptoten für hohe Stromdichten.

Da nur eine Gegenionen-Klasse vorliegt (SO_4^{--}) und alle Q_i positiv sind, können wir auf Grund unserer Überlegungen in Ziffer 4 den Faktor II_k in Gl. (5) ersetzen durch

$$-z_k C_k''/X \quad \text{für} \quad \ln\xi \to +\infty$$
$$-z_k C_k'/X \quad \text{für} \quad \ln\xi \to -\infty.$$

Die experimentell — etwa mit Hilfe von tracern — bestimmten Selbstdiffusionskoeffizienten mögen nun etwa folgende Werte haben

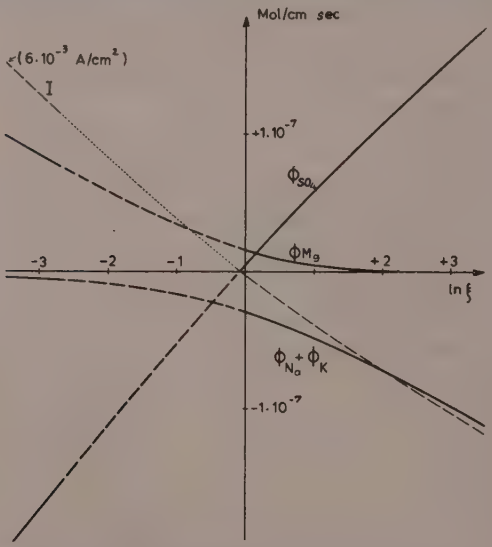


Abb. 5. Die Flüsse und die Stromdichte als Funktion von $\ln\xi$ in dem Beispiel I. Gestrichelt: Interpolierter Teil für den Irregularitätsbereich der Parameterfunktion Abb. 3c.

$$D_{11} = D_{Na} = 3 \cdot 10^{-6}\ \text{cm}^2\ \text{sec}^{-1} \qquad D_{21} = D_K = 5 \cdot 10^{-6}$$
$$D_2 = D_{Mg} = 3 \cdot 10^{-6} \qquad D_3 = D_{SO_4} = 3 \cdot 10^{-6}.$$

Die Membrandicke betrage $\delta = 0{,}1$ cm. Wir erhalten mit diesen Werten die Asymptoten an die Φ_{jk}-Kurven in Abb. 5 für große Werte von $|\ln\xi|$.

5. Punktweise Konstruktion der Φ_{jk} und der Strom-Spannungskurve.

Wir bestimmen für verschiedene Werte von $\ln\xi$ der Reihe nach die Wurzeln q_1 und q_2, setzen diese in (5) ein und konstruieren so

Punkt für Punkt die Φ_{jk}-Kurven. Der zu komplexen q-Werten gehörende Potentialbereich ist durch den gestrichelten Kurventeil in Abb. 5 angedeutet. Durch Zusammensetzen der einzelnen Flüsse gemäß Gl. (8) erhalten wir die in Abb. 5 dargestellte Strom-Spannungskurve $I = I(\ln \xi)$.

Wir wollen am selben System außerdem für einen beliebigen Wert des Potentials $\ln \xi$ den Konzentrations- und Potentialverlauf innerhalb der Membran untersuchen.

6. Bestimmung der charakteristischen Wurzeln.

Betrachten wir den Fall $\ln \xi_\delta = +5$. Aus Abb. 5 lesen wir die Werte $q_1 = 0{,}5$, $q_2 = 2{,}027$ ab. Wählen wir der Reihe nach für Q_1 Werte, die zwischen Q_1'' und Q_1' liegen, etwa

$Q_1 = 1{,}9$,	so finden wir nach Gl. (33) für $Q_2 = 0{,}5055$
$1{,}8$	$0{,}5546$
$1{,}7$	$0{,}6806$
$1{,}6$	$0{,}8440$.

Zur Berechnung der Q_2 werden zunächst Werte Q_2^0 durch Probieren abgeschätzt. Dann setzt man $Q_2 = Q_2^0 + \varepsilon$ mit $\varepsilon \ll Q_2^0$, entwickelt nach ε und bricht nach der ersten Potenz ab. Man gelangt damit zu einer Gleichung für die Korrektur ε.

7. Berechnung korrespondierender Werte von C_k, $\ln \xi_x$ und x.

Zu jedem Paar Q_1, Q_2 liefern die Gln. (13), (29), (31) die zu einem Wert x gehörigen Konzentrationen C_k und das Potential $\ln \xi_x$. (32) gestattet schließlich die Berechnung der einzelnen C_{jk}. Abb. 6 zeigt das Ergebnis dieser Rechnung. Wir haben die Konzentrationen von *Na* und *K* nicht getrennt aufgezeichnet, da ja in

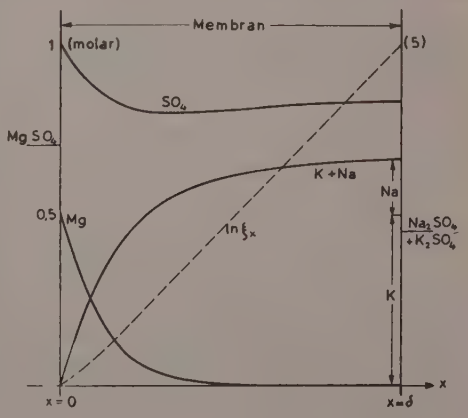


Abb. 6. Verlauf der Konzentrationen und des Potentials in der Membran in Beispiel I für den speziellen Wert $\ln \xi_\delta = 5$.

unserem Fall Gl. (32) entartet zu $C_{Na}/C_K = C''_{Na}/C_K'' = 1/3$, d. h. das Konzentrationsverhältnis in jedem Membranquerschnitt gleich ist.

II. Elektrodiffusion in einer konvektionsfreien Schicht.

Zur experimentellen Realisierung mögen die beiden Außenlösungen durch eine Fritte oder eine Agar-Agar-Schicht getrennt sein. Die

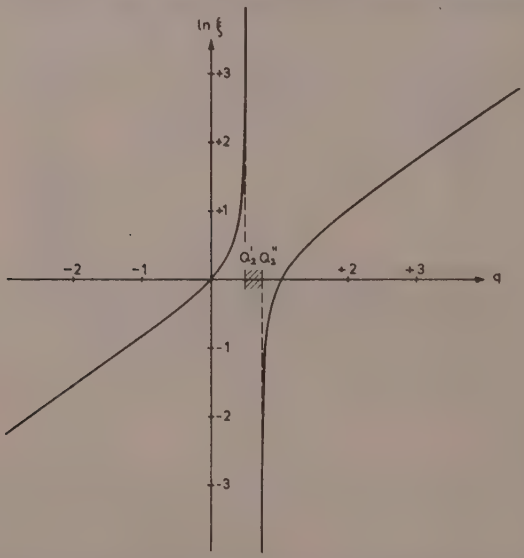


Abb. 7. Parameterfunktion bei Elektrodiffusion in freier Lösung (Beispiel II). Regulärer Fall.

Schichtdicke betrage wieder $\delta = 0{,}1$ cm. Die Randkonzentrationen seien

$$c'_{11} = c'_{Na} = 1 \qquad c'_{M_g} = 0{,}75 \qquad c'_{SO_4} = 1{,}25 \qquad c' = 3$$

$$c'_{21} = c'_K = 0$$

$$c''_{11} = c''_{Na} = 0 \qquad c''_{M_g} = 0 \qquad c''_{SO_4} = 0{,}5 \qquad c'' = 1{,}5.$$

$$c''_{21} = c''_K = 1$$

1. Bestimmung der charakteristischen Wurzeln Q_2', Q_2'' aus den Gleichungen

$$\frac{1}{q-1} + \frac{2 \cdot 0{,}75}{q-1/2} - \frac{2 \cdot 1{,}25}{q+1/2} = 0 \qquad Q_2' = 0{,}75$$

ergibt

$$\frac{1}{q-1} + \frac{0}{q-1/2} - \frac{2 \cdot 0{,}5}{q+1/2} = 0 \qquad Q_2'' = 0{,}5.$$

2. Die Parameterfunktion $\ln \xi = q \cdot \ln 2 + q \cdot \ln (q - 0{,}75) - q \cdot \ln (q - 0{,}5)$ haben wir in Abb. 7 aufgetragen. Da die Wurzelfolge „regulär" ist, treten nur reelle q-Werte auf.

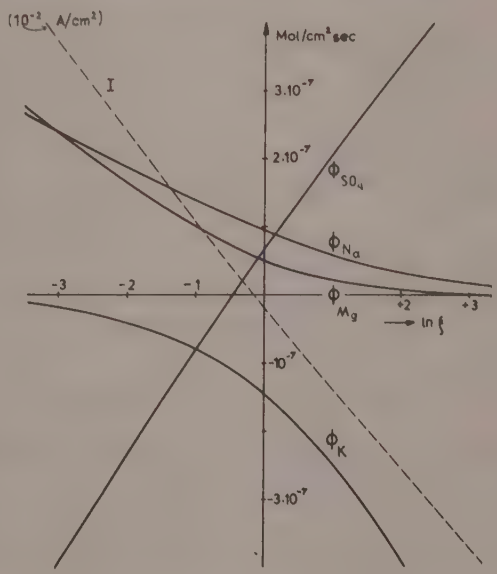


Abb. 8. Flüsse und Stromdichte als Funktion von $\ln \xi$ in Beispiel II.

3. Punktweise Konstruktion der Φ_{jk}. Wir suchen zu verschiedenen Werten von $\ln \xi$ die Werte q_1, q_2 in Abb. 7 und setzen sie in Gl. (5) ein. Der Faktor *III* reduziert sich dabei zu $c'' - c'$, die c'_{jk} entsprechen den vorgegebenen Außenkonzentrationen c_{jk}. Wir haben den Kurven in Abb. 8 Werte der Selbstdiffusionskoeffizienten zugrundegelegt, die durch Umrechnung aus Ionenbeweg-

lichkeiten in wäßriger Lösung folgen (Mittelwerte für die vorgegebenen Konzentrationen)

$$D_{Na} = 9 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{cm^2\,sec^{-1}} \qquad D_{Mg} = 7 \cdot 10^{-6}$$
$$D_{K} = 14 \cdot 10^{-6} \qquad D_{SO_4} = 9 \cdot 10^{-6}.$$

Die resultierende Stromdichte ist nach Gl. (8) ermittelt worden.

4. Konzentrations- und Potentialverlauf in der Diffusionsschicht.

Wählt man etwa den Wert $\ln \xi_\delta = 2{,}48$, so folgen nach Abb. 7 die zugehörigen Werte $q_1 = 0{,}5$, $q_2 = 4$.

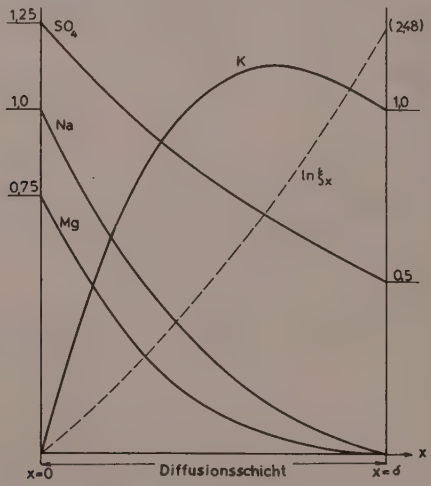


Abb. 9. Konzentrationen und Potential in der Diffusionsschicht (Beispiel II) für den speziellen Wert $\ln \xi_\delta = 2{,}48$.

Zu den Werten $Q_2 = 0{,}73$ findet man $c = 2{,}944$
$0{,}70$ $2{,}855$
$0{,}60$ $2{,}500$
$0{,}52$ $1{,}934$
$0{,}51$ $1{,}746$

mit Hilfe von Gl. (36). Die Klassenkonzentrationen c_k erhält man aus Gl. (14), die Potentiale $\ln \xi_x$ aus (34); die zugehörigen x-Werte errechnet man nach Gl. (35), die Ionenkonzentrationen c_{jk} nach Gl. (32). Abb. 9 zeigt den so gefundenen Verlauf innerhalb der Diffusionsschicht.

Mathematischer Anhang.

Wir schreiben (4) in der Form

$$\frac{1}{\xi^{z_k}} \frac{d(C_{jk}\xi^{z_k})}{dx} = a_{jk},$$

summieren über j und bilden das Verhältnis

$$\frac{a_{jk}}{\sum_j a_{jk}} = \frac{d(C_{jk}\xi^{z_k})}{d(\sum_j C_{jk}\xi^{z_k})} = \frac{d(C_{jk}\cdot\xi^{z_k})}{d(C_k\cdot\xi^{z_k})}.$$

Setzen wir bei $x = 0$ das Potential $\varphi = 0$, also $\xi = 1$, so finden wir mit den Randkonzentrationen C'_{jk} für $x = 0$ und C''_{jk} für $x = \delta$ nach Integration

$$\frac{a_{jk}}{a_k} = \frac{C''_{jk}\xi^{z_k} - C'_{jk}}{C''_k\xi^{z_k} - C'_k}, \text{ wobei } a_k = \sum_j a_{jk} \text{ gesetzt wurde.} \qquad \text{(A 1)}$$

Ein weiteres Integral erhalten wir aus (4) durch Summation über l

$$\frac{dC_k}{dx} + z_k C_k \frac{d\ln\xi}{dx} = a_k \qquad \text{(A 2)}$$

und nachträgliche Summation über k unter Verwendung der Elektroneutralitätsbedingung (3a)

$$\frac{d}{dx}\sum_{k=1}^{n} C_k - \omega X \frac{d\ln\xi}{dx} = \sum_{k=1}^{n} a_k \quad (k = 1, \ldots n \text{ bei } n \text{ Klassen}). \qquad \text{(A 3)}$$

Führen wir die „Totalkonzentration" $C = \sum_k C_k$ ein, so folgt nach Integration über x

$$\sum_k a_k = \frac{1}{\delta}(C'' - C' - \omega X \cdot \ln\xi). \qquad \text{(A 4)}$$

Unsere Aufgabe ist gelöst, sobald wir ein Integral für $a_k/\sum_k a_k$ gefunden haben, weil wir dann (vgl. Teorell[6]) sofort anschreiben können

$$\Phi_{jk} = -D_{jk}\cdot\frac{a_{jk}}{a_k}\cdot\frac{a_k}{\sum a_k}\cdot\sum a_k \text{ mit Gl. (A 1) und (A 4).} \qquad \text{(A 5)}$$

Bisher unterscheidet sich also unser Ergebnis nicht wesentlich von den Teorellschen Gleichungen für 1,1-wertige Elektrolyte. Erheblich mühsamer gestaltet sich aber die Integration für den verbleibenden Teil $a_k/\sum_k a_k$. Wir multiplizieren einerseits (A 2) mit z_k und summieren über k. Wegen (3a) folgt

$$\sum_k z_k^2 C_k \cdot \frac{d\ln\xi}{dx} = \sum_k z_k a_k. \qquad \text{(A 6)}$$

Andererseits können wir aus je zwei Gleichungen (A 2) mit $k = 1$ und $k \neq 1$ den Term $\frac{d\ln\xi}{dx}$ eliminieren. Lösen wir nachträglich nach dx auf, so erhalten wir zusammen mit (A 6)

$$dx = \frac{\sum z_k^2 C_k}{\sum z_k a_k}\, d\ln\xi = \frac{z_1 C_1 \cdot dC_2 - z_2 C_2 dC_1}{z_1 C_1 \cdot a_2 - z_2 C_2 \cdot a_1} = \cdots = \frac{z_1 C_1 dC_n - z_n C_n dC_1}{z_1 C_1 \cdot a_n - z_n C_n \cdot a_1}. \quad \text{(A 7)}$$

Aus (3a) folgt durch Differentiation

$$z_1 dC_1 + \cdots z_n dC_n = 0. \quad \text{(A 8)}$$

Nun ist (A 8), zusammen mit den vorhergehenden $(n-2)$ Gleichungen (A 7), äquivalent dem System

$$\frac{dC_1}{a_1 \sum z_k^2 C_k - z_1 C_1 \cdot \sum z_k a_k} = \cdots = \frac{dC_n}{a_n \cdot \sum z_k^2 C_k - z_n C_n \cdot \sum z_k a_k}. \quad \text{(A 9)}$$

Zum Beweis bilden wir einerseits in der ersten Gleichung (A 9) durch korrespondierende Addition

$$\frac{dC_1}{a_1 \sum z_k^2 C_k - z_1 C_1 \sum z_k a_k} = \frac{dC_2}{a_2 \sum z_k^2 C_k - z_2 C_2 \sum z_k a_k} = \frac{z_1 C_1 dC_2 - z_2 C_2 dC_1}{\sum z_k^2 C_k [z_1 C_1 a_2 - z_2 C_2 a_1]}. \quad \text{(A 10)}$$

Da wir dies ebenso für jedes andere Paar 1,3 bis 1,n durchführen können, haben wir die letzten $(n-2)$ Gleichungen (A 7) bestätigt. Andererseits finden wir sofort aus (A 9)

$$\frac{z_1 dC_1 + \cdots + z_n dC_n}{\sum z_k a_k \cdot \sum z_k^2 C_k - \sum z_k^2 C_k \sum z_k a_k} = \frac{\sum z_k dC_k}{0},$$

also gerade Gl. (A 8).

Setzen wir jetzt (A 10) in (A 7) ein, so folgt

$$d\ln\xi = \frac{d(z_1 C_1)}{\frac{z_1 a_1}{\sum z_k a_k} \cdot \sum z_k^2 C_k - z_1^2 C_1} = \cdots \text{(bis } n). \quad \text{(A 11)}$$

Führen wir vorübergehend die Abkürzung ein $C_1/a_1 = \eta_1$, so erhalten wir aus (A 11), indem wir einmal korrespondierend addieren, andererseits je zwei zu verschiedenen k-Werten gehörende Terme geeignet korrespondierend subtrahieren

$$-d\ln\xi = \quad \text{(A 12)}$$

$$= -\frac{d(z_1 C_1 + z_2 C_2 + \cdots)}{\frac{\sum z_2^k C_k}{\sum z_k a_k}(z_1 a_1 + \cdots) z_1^2 C_1 - \cdots} = \frac{z_2 a_2\, d(z_1 C_1) - z_1 a_1\, d(z_2 C_2)}{z_2 a_2 \cdot z_1^2 C_1 - z_1 a_1 \cdot z_2^2 C_2} = \cdots (n)$$

$$= -\frac{z_1 a_1\, d\eta_1 + z_2 a_2\, d\eta_2 + \cdots}{0} = \frac{d\eta_1 - d\eta_2}{z_1\eta_1 - z_2\eta_2} = \frac{d\eta_1 - d\eta_3}{z_1\eta_1 - z_3\eta_3} = \cdots (n).$$

Nachdem wir unser Gleichungssystem (A 7) in dieser Weise vorbereitet haben, können wir endlich an die Integration gehen.

Wir multiplizieren die letzte Zeile von (A 12) termweise mit konstanten Faktoren $-l, l_2, \ldots l_n$ — und addieren korrespondierend. Dabei suchen wir diese Faktoren so zu bestimmen, daß der Zähler — bis auf einen noch unbestimmten Faktor q — gleich dem Differential des Nenners ist, denn dann können wir den Bruch als totales Differential schreiben. Wir müssen also das Bestehen folgender Gleichungen fordern:

$$\begin{aligned} z_1 a_1 \cdot l + l_2 + \cdots + l_n &= q z_1 \cdot (l_2 + \cdots + l_n) \\ z_2 a_2 \cdot l - l_2 &= -q z_2 \cdot l_2 \\ \cdot \quad &= \quad \cdot \\ \cdot \quad &= \quad \cdot \\ z_n a_n \cdot l \quad -l_n &= -q z_n \cdot l_n \,. \end{aligned} \tag{A 13}$$

Mit der Abkürzung $g_1 = 1/z_1 - q$ usf. lautet die Lösung dieses homogenen Gleichungssystems

$$\begin{aligned} l_2 &= l \cdot a_2/g_2 \\ \cdot &= \cdot \\ \cdot &= \cdot \\ l_n &= l \cdot a_n/g_n \,. \end{aligned} \tag{A 14}$$

Aus der ersten Gl. (A 13) folgt damit eine Bestimmungsgleichung $(n-1)$ten Grades für q

$$a_1/g_1 + \cdots + a_n/g_n = 0. \tag{A 15}$$

Unter Benutzung von (A 14) und (A 15) geht jetzt (A 12) über in

$$\begin{aligned} -d \ln \xi &= q \cdot d \ln \{ z_1 \eta_1 (l_2 + \cdots l_n) - l_2 z_2 \eta_2 - \cdots l_n z_n \eta_n \} \\ &= q \cdot d \ln \{ z_1 \eta_1 (-a_1/g_1) - z_2 \eta_2 \cdot a_2/g_2 - \cdots \} \\ &= q \cdot d \ln \left\{ \frac{z_1 C_1}{-g_1} + \cdots + \frac{z_n C_n}{-g_n} \right\} \end{aligned}$$

und schließlich nach Integration von $x = 0$ bis $x = \delta$

$$\xi = \left\{ \sum_k \frac{z_k C_k'}{q - 1/z_k} \Big/ \sum_k \frac{z_k C_k''}{q - 1/z_k} \right\}^q. \tag{A 16}$$

Die Gleichungen (A 15) und (A 16) sind nun folgendermaßen zu lesen: Hätten wir alle Ionenflüsse Φ_{jk} gemessen, so wären die a_k bekannte Größen. (A 15) besagt dann, daß es insgesamt $(n-1)$ Werte des Parameters q gibt, etwa $q_1, q_2, \ldots q_{n-1}$, die mit diesen a_k-Werten ver-

träglich sind. Für jeden dieser Werte q muß sich nach (A 16) derselbe Wert ξ ergeben. In der Praxis werden wir umgekehrt vorgehen. Wir wählen einen Wert ξ und suchen die damit verträglichen $n-1$ Werte von q. Der Reihe nach in (A 15) eingesetzt, erhalten wir $n-1$ Gleichungen für a_1 bis a_n, also gerade genug Gleichungen zur Bestimmung der Verhältnisse $a_k/\sum_k a_k$.

Wir behaupten, daß die Lösung die Gestalt hat

$$\frac{a_1}{\sum a_k} = \frac{(1/z_1 - q_1)\ (1/z_1 - q_2) \cdots (1/z_1 - q_{n-1})}{(1/z_1 - 1/z_2)\,(1/z_1 - 1/z_3) \cdots (1/z_1 - 1/z_n)} \tag{A 17}$$

und analog für $a_2/\sum_k a_k, \ldots a_n/\sum_k a_k$. Zum Beweis führen wir vorübergehend die Abkürzungen ein

$$\frac{1}{z_k} = x_k, \quad \frac{a_j}{\sum a_k} = b_j.$$

Es ist dann zu zeigen, daß die Lösung des Gleichungssystems

$$\sum_{k=1}^{n} b_k = 1; \quad \sum_{k=1}^{n} \frac{b_k}{x_k - q_i} = 0 \quad \text{für } i = 1, 2, \ldots (n-1) \tag{A 18}$$

durch

$$b_k = \frac{(x_k - q_1)\,(x_k - q_2) \cdots (x_k - q_{n-1})}{(x_k - x_1) \cdots (x_k - x_{k-1})\,(x_k - x_{k+1}) \cdots (x_k - x_n)} \tag{A 19}$$

gegeben wird.

Um den Beweis rasch erledigen zu können, müssen wir einige Eigenschaften der „alternierenden Funktion"

$$A_n(x_1, x_2, \ldots x_n) = (x_1 - x_2)\,(x_1 - x_3) \ldots (x_1 - x_n)(x_2 - x_3) \ldots (x_{n-1} - x_n)$$

$$= \begin{vmatrix} x_1^{n-1} & x_1^{n-2} & \ldots & x_1 & 1 \\ x_2^{n-1} & x_2^{n-2} & \ldots & x_2 & 1 \\ \cdot & & & \cdot & \\ \cdot & & & \cdot & \\ \cdot & & & \cdot & \\ x_n^{n-1} & x_n^{n-2} & \ldots & x^n & 1 \end{vmatrix}$$

untersuchen. Beachten wir, daß sich die Unterdeterminante des Gliedes x_1^{n-1} als alternierende Funktion der Ordnung $(n-1)$ der Variablen $x_2, \ldots x_n$ schreiben läßt, so finden wir durch Entwicklung nach den Gliedern der ersten Spalte

$$A_n(x_1, x_2, \ldots x_n) = x_1^{n-1} \cdot A_{n-1}(x_2, \ldots x_n) - x_2^{n-1} \cdot A_{n-1}(x_1, x_3, \ldots x_n) + \cdots + (-x_n)^{n-1} \cdot A_{n-1}(x_1, \ldots x_{n-1}). \tag{A 20}$$

Ersetzen wir die erste Spalte von A_n durch eine der folgenden Spalten, so verschwindet die Determinante natürlich. Das bedeutet aber, wenn wir wieder nach den Gliedern der ersten Spalte entwickeln

$$0 = x_1^s \cdot A_{n-1}(x_2, \ldots x_n) - x_2^s \cdot A_{n-1}(x_1, x_3, \ldots x_n) + \cdots + (-1)^{n-1} x_n^s \cdot A_{n-1}(x_1, \ldots x_{n-1}) \qquad \text{(A 21)}$$

für $s = 0,1, \ldots, (n-2)$.

Setzen wir jetzt die Werte b_k aus Gl. (A 19) in (A 18) ein und erweitern mit $A_n(x_1, \ldots x_n)$, so läßt sich der Beweis mit Hilfe der Rekursionsformeln (A 20) und (A 21) sofort führen. Man hat dabei nur zu beachten, daß z. B. gilt [vgl. auch Gl. (6)]

$$\frac{1}{\zeta_1} = \frac{1}{(x_1 - x_2)(x_1 - x_3) \cdots (x_1 - x_n)} = \frac{A_{n-1}(x_2, \cdots x_n)}{A_n(x_1, \cdots x_n)}. \qquad \text{(A 22)}$$

In Ziffer 3, 7 und 8 werden wir noch zwei weitere Beziehungen benötigen, die wir in diesem Zusammenhang anschreiben wollen. Ersetzen wir in der Determinante A_n die Elemente der ersten Spalte durch x_1^{-1}, x_2^{-1}, ..., so finden wir, indem wir aus den einzelnen Zeilen die Faktoren x_1^{-1}, ... herausheben und die erhaltene Determinante geeignet umordnen

$$\frac{(-1)^{n-1}}{x_1 x_2 \cdots x_n} \cdot A_n(x_1, \ldots x_n) = x_1^{-1} A_{n-1}(x_2, \ldots x_n) \qquad \text{(A 23)}$$

$$- x_2^{-1} A_{n-1}(x_1, x_3 \ldots x_n) + \cdots + (-1)^{n-1} x_n^{-1} A_{n-1}(x_1, \ldots x_{n-1}).$$

Ohne Beweis führen wir an

$$(x_1 + x_2 + \cdots x_n) A_n(x_1, \ldots x_n) = x_1^n A_{n-1}(x_2, \ldots x_n) \qquad \text{(A 24)}$$

$$- x_2^n A_{n-1}(x_1, x_3, \ldots x_n) + \cdots + (-1)^{n-1} x_n^n A_{n-1}(x_1, \ldots x_{n-1}).$$

Anmerkung bei der Korrektur.

[1] Freundlicherweise hat mich Herr Professor T. Teorell darauf aufmerksam gemacht, daß H. Pleijel bereits im Jahre 1910 in einer wenig bekannt gewordenen Arbeit (Z. f. physik. Chem., 72, (1910) S. 1) die Transportgleichungen beliebig wertiger Elektrolyte für freie Lösung und verschwindenden elektrischen Strom gelöst hat. Unsere Gleichungen gehen daher für den Spezialfall $\omega X = 0$ und $I = 0$ in die von Pleijel angegebenen Gleichungen über. Die „Ionen-Gruppen" bei Pleijel entsprechen unseren „Klassen".

Aus dem Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen.

Über den Zustand des Protons (Hydroniumions) in wäßriger Lösung*

Von

E. Wicke, M. Eigen** und **Th. Ackermann.**

Mit 13 Abbildungen im Text.

(Eingegangen am 30. 3. 54.)

Nach einem Überblick über die Geschichte des Begriffs „Hydroniumion" und neuere Meßergebnisse an H_3O^+ in kristallisierten Monohydraten starker Säuren (kernmagnetische Resonanzabsorption und UR-Messungen) wird auf einige Schwierigkeiten in der Deutung der abnormen Protonenbeweglichkeit und der UR-Absorption in wäßrigen Säurelösungen hingewiesen. Diese Schwierigkeiten können durch Berücksichtigung einer zusätzlichen Hydratation des H_3O^+-Ions überwunden werden. Messungen der scheinbaren Molwärme des HCl in wäßrigen Salzsäuren von 0 bis 130° C und ihre Auswertung, parallel mit dem Temperaturverlauf des scheinbaren Molvolumens, führen zu einer definierten Modellvorstellung der Hydrathülle des H_3O^+ (Abb. 10). Hiernach bindet das H_3O^+ drei Wassermolekeln in einem pyramidalen $H_9O_4^+$-Komplex („innere" Hydrathülle), an den sich weitere H_2O-Molekeln mit H-Brücken zu einer lockeren „äußeren" Hydrathülle anlagern. Der Konzentrationsverlauf der Aktivitätskoeffizienten und der Verdünnungswärmen wäßriger Salzsäuren (im Vergleich zu $LiCl$-Lösungen) fordert ebenfalls eine H_3O^+-Hydratation dieses Ausmaßes. Die erwähnten Schwierigkeiten bezüglich der Protonenbeweglichkeit und der UR-Absorption lassen sich dadurch beheben, daß man das Proton innerhalb des $H_9O_4^+$-Komplexes als praktisch frei beweglich ansieht.

1. Existenz und Struktur des Hydroniumions.

Die Vorstellung, daß das Proton in wäßriger Lösung unter Anlagerung an eine Wassermolekel ein Komplexion bildet, ist etwa 50 Jahre alt; sie wurde ursprünglich aus Untersuchungen der Säurekatalyse der Esterbildung entwickelt. Im Jahre 1907 schreiben Goldschmidt und Udby, daß man das Komplexion $(H_2O, H)^+$ als Träger dieser katalytischen Wirkung der Wasserstoffionen in wäßrigen Lösungen ansehen

* Herrn Professor Niels Bjerrum zum 75. Geburtstag in Verehrung gewidmet.

** Jetzt tätig im Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen.

müsse, eine Anschauung, die schon von verschiedenen Seiten ausgesprochen worden sei[1]. Im darauffolgenden Jahre berichtet Hantzsch über Messungen der Gefrierpunktserniedrigung und der elektrischen Leitfähigkeit von Lösungen verschiedener Stoffe in absoluter Schwefelsäure[2]. Die Ergebnisse mit Wasser als gelöster Substanz führen ihn zur Annahme der Dissoziation in HSO_4^- und H_3O^+-Ionen. Er schreibt dazu[3]: „Das positive Radikal oder Kation OH_3 ist in schwefelsaurer Lösung dem Ammonium, NH_4, völlig vergleichbar und deshalb analog als Hydroxonium oder kürzer als Hydronium zu bezeichnen." Erst 13 Jahre später erwähnt Fajans in einer längeren Abhandlung nur am Rande, daß angesichts der verhältnismäßig geringen Kontraktionswirkung der Säureprotonen auf das Lösungswasser und ihrer abnorm großen Hydratationswärme „das H^+-Ion in Lösung nicht einen von polarisierten Wassermolekeln symmetrisch umgebenen Punkt darstellt, sondern als H_3O^+ existiert"[4]. Im Jahre 1924 erscheint dann die bekannte umfassende Veröffentlichung von Fajans und Joos über die Mol- und Ionenrefraktionen[5], in der für die isoelektronische Reihe O^{2-}, OH^-, OH_2 eine gesetzmäßige Abnahme der Refraktion festgestellt wird (6,9; 5,1; 3,75 cm³/mol). Die Ionenrefraktion gelöster Wasserstoffionen ergibt sich zunächst negativ (— 0,67 cm³/mol), für $H^+_{aq} \equiv OH^+_3$ erhält man jedoch mit 3,04 cm³/mol einen zwanglosen Anschluß an die voranstehende Reihe. Diese Feststellung wird i. a. als der eigentliche Nachweis dafür angesehen, daß das Proton in wäßriger Lösung ausschließlich als Hydronium vorliegt.

Die erwähnte große Hydratationswärme des Protons, welche mit 264 kcal/mol diejenige jedes anderen einwertigen Ions um mehr als das Doppelte übertrifft, weist auf eine Hauptvalenzbindung des H^+ an die betreffende H_2O-Molekel hin. In der Theorie der chemischen Bindung pflegt man die H_3O^+-Molekel unter Heranziehung des einsamen Elektronenpaares am Sauerstoff analog dem Ammoniak zu behandeln, oder aber man überlagert die insgesamt 7 mesomeren Valenzzustände

[1] Heinrich Goldschmidt und O. Udby, Z. physik. Chem. **60** (1907) 728, dort S. 731. Die Auffassung von Oxoniumsalzen als Derivate einer hypothetischen Base „Oxoniumhydroxyd" OH_3OH findet sich bereits bei J. N. Collie u. Th. Tickle, J. chem. Soc. (London) **75** (1899) 710.

[2] A. Hantzsch, Z. physik. Chem. **61** (1908) 257.

[3] l. c., S. 306.

[4] K. Fajans, Naturwiss. **9** (1921) 729, Anm. 22.

[5] K. Fajans und G. Joos, Z. Physik **23** (1924) 1.

des Systems H_3O^+ nach der Resonanzmethode[6, 7]. Beide Behandlungsarten führen zu einer symmetrischen Pyramidenstruktur mit O-H-Valenzwinkeln von 105 bis 110°, entsprechend den Winkeln in der H_2O- bzw. NH_3-Molekel. Hiernach sind die drei Wasserstoffpartikeln im H_3O^+ an den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks gleichartig gebunden und teilen die positive Überschußladung im zeitlichen Mittel gleichmäßig untereinander auf. Dieses Strukturmodell geht auch bereits aus früheren Berechnungen Hunds[8] hervor.

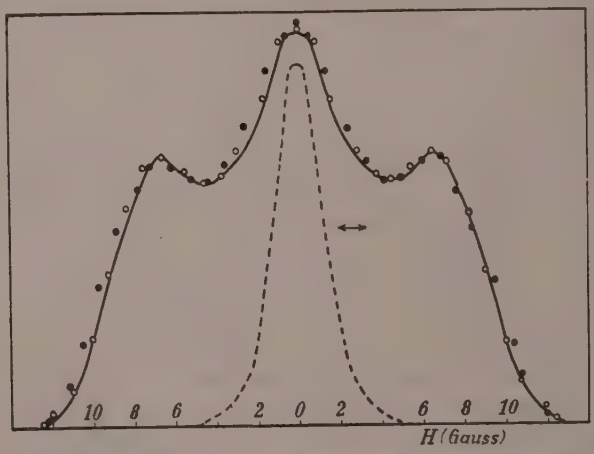


Abb. 1. Kernmagnetische Resonanzabsorption kristallisierter Säure-Monohydrate. Nach Richards und Smith[10]. (○) und (●) Meßpunkte für zwei verschiedene Proben von $[H_3O]^+ [NO_3]^-$ bei 90° abs.; — — —mit $[H_3O]^+ [ClO_4]^-$ bei 0° C gemessene Absorption (bei 90° abs. nahezu identisch mit der Absorption des Salpetersäure-Monohydrats); ——— berechnet für Protonenverteilung in den Ekken gleichseitiger Dreiecke der Seitenlänge 1,72 Å. Ordinate: Absorption in willkürlichen Einheiten. Abszisse: Abstand des magnetischen Feldes bzw. der Larmorfrequenz von der apparativ vorgegebenen Resonanzfrequenz (12,2 MHz). Doppelpfeil: Zur Ausmessung der Absorption benutzte Modulationsbreite des magnetischen Feldes (27 Hz).

Es wird durch Messungen an kristallisierten Monohydraten starker Säuren aufs beste bestätigt. Bereits 1924 stellte Volmer durch Röntg-

[6] Y. K. Syrkin und M. E. Dyatkina, Structure of Molecules and the chemical Bonds, S. 111. New York und London 1950.

[7] F. O. Rice und E. Teller, The Structure of Matter, S. 94 und 113. New York 1940.

[8] F. Hund, Z. Physik **31** (1925) 81; **32** (1925) 1.

genstrukturuntersuchungen fest, daß das Monohydrat der Perchlorsäure isomorph ist mit dem Ammoniumperchlorat[9], daß somit das Monohydrat als Hydroniumperchlorat $[H_3O]^+ [ClO_4]^-$ zu formulieren sei. Über die räumliche Lage der Wasserstoffpartikeln zueinander läßt sich hieraus natürlich nichts feststellen, doch sind Aussagen hierüber in neuerer Zeit mit den Methoden der Resonanzabsorption der magnetischen Kernmomente möglich geworden. Einzeln verteilte *H*-Atome oder *H*-Atomgruppen schnell wechselnder räumlicher Orientierung (z. B. durch Rotation) liefern hier ein einzelnes Absorptionsmaximum, wie es die gestrichelte Kurve in Abb. 1 zeigt. Gittermäßig festliegende *H*-Atompaare, z. B. in Kristallwassermolekeln, machen sich durch eine Aufspaltung in ein Doppelmaximum bemerkbar, während bei fest orientierter Dreiecksanordnung drei Maxima zu erwarten sind, bei einem gleichseitigen Dreieck ein Hauptmaximum, schulterartig flankiert von zwei Nebenmaxima. Richards und Smith[10] sowie Kakiuchi und Mitarbeiter[11] haben beim Monohydrat der Perchlorsäure unterhalb —130° C diesen Typ der Resonanzabsorption gefunden (vgl. Abb. 1). Für die hieraus geschlossene symmetrische Pyramidenstruktur des H_3O^+ berechnen Richards und Smith den *O-H*-Abstand zu 1,02 Å, den *H-H*-Abstand zu 1,7 Å und den *H-O-H*-Valenzwinkel zu 115°. Kakiuchi und Mitarbeiter schätzen diese Daten zu 0,98 Å, 1,58 Å und 110° ab. Im Vergleich zur H_2O-Molekel (*O-H*-Abstand 1,01 Å, *H-H*-Abstand 1,53 Å, *H-O-H*-Winkel 105°) ist die H_3O^+-Pyramide hiernach etwas gespreizt. Doch paßt sie mit ihrem nahezu tetraedrischen Bau gut zu der Assoziationsstruktur des flüssigen Wassers.

Zu denselben Ergebnissen kommen Richards und Smith[10] durch Auswertung des von ihnen bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs aufgenommenen Resonanzspektrums des Monohydrates der Salpetersäure $[H_3O]^+[NO_3]^-$ [12]. Die entsprechende Untersuchung des Schwefelsäure-Monohydrates macht die von Hantzsch[2] für verdünnte Lösungen von H_2O in H_2SO_4 vermutete Ionenstruktur $[H_3O]^+$ auch für den kristallinen Zustand wahrscheinlich. Wenn die Auswer-

---

[9] M. Volmer, Liebigs Ann. Chem. **440** (1924) 200.

[10] R. E. Richards und J. A. S. Smith, Trans. Faraday Soc. **47** (1951) 1261; vgl. auch J. A. S. Smith, Quart. Revs. Chem. Soc. (London) **7** (1953) 279.

[11] Y. Kakiuchi, H. Shono, H. Komatsu und K. Kigoshi, J. chem. Phys. **19** (1951) 1069.

[12] V. Luzzati, Compt. rend. **230** (1950) 101, legt bei der Analyse des Kristallgitters dieses Monohydrates dagegen die Struktur $H_2O—HNO_3$ zugrunde.

tung der kernmagnetischen Messungen — Berechnung eines Absorptionsspektrums aus einem angenommenen Modell und Vergleich mit dem gemessenen, wie in Abb. 1 dargestellt — auch nicht ganz eindeutig ist, so kommt den Ergebnissen von Richards und Smith auf Grund der bei den drei genannten Monohydraten erzielten Übereinstimmung[13] doch ein hoher Grad an Sicherheit zu. Bei höheren Temperaturen, aber noch weit unterhalb des Schmelzpunktes, rücken bei $[H_3O]^+ [ClO]_4^-$ und $[H_3O]^+ [NO_3]^-$ die drei Absorptionsmaxima zu einem einzelnen zusammen, vgl. Abb. 1 (gestrichelte Kurve), infolge der dann im festen Zustand einsetzenden Rotation der H_3O^+-Pyramiden.

Im Anschluß an die Messungen von Richards und Smith haben Bethell und Sheppard[14] das Ultrarotspektrum des Salpetersäuremonohydrates untersucht. Im kristallisierten Zustand bei —190° C werden neben der Absorption des NO_3^-Ions weitere Banden gefunden, die — in Analogie zum Spektrum des kristallisierten NH_3[15] — dem H_3O^+-Ion zugeschrieben werden[16]. Allerdings lassen sich nur die Banden der Knickschwingungen zuordnen: 1134 cm^{-1} (sehr stark und breit) der totalsymmetrischen Knickschwingung (NH_3: 1060 cm^{-1}); 1670 cm^{-1} (stark) den beiden miteinander entarteten unsymmetrischen Knickschwingungen (NH_3: 1646 cm^{-1}). Die Banden der Valenzschwingungen des H_3O^+ (NH_3: 3223 und 3378 cm^{-1}) überlagern sich dagegen zu einem breiten, nicht aufgelösten Absorptionsgebiet von 2650 bis 3380 cm^{-1}. Trotz dieser Verbreiterung, welche die Autoren zum Teil starken Wasserstoffbrückenbindungen zuschreiben, ist das Spektrum dem des NH_3 so ähnlich, daß auch hierdurch eine analoge Pyramidenstruktur des H_3O^+ sehr wahrscheinlich gemacht wird. Entsprechende Messungen am Monohydrat der Perchlorsäure bestätigen die Annahme der Ionenstruktur $[H_3O]^+ [ClO_4]^-$, doch wird die Auswertung hier durch

[13] Beim Dihydrat der Oxalsäure führen analoge Messungen dagegen zur Annahme einer nicht ionisierten Struktur mit H_2O-Molekeln.

[14] D. E. Bethell und N. Sheppard, J. chem. Phys. **21** (1953) 1421. In Filmen, die aus HCl-H_2O- und HBr-H_2O-Dampfgemischen auf KBr-Flächen kondensiert wurden, wiesen C. C. Ferriso und D. F. Hornig, Journ. Amer. Chem. Soc. **75** (1953) 4113 mit UR-Absorption bei —195° C H_3O^+-haltige Strukturanteile nach; die Angaben über das H_3O^+-Spektrum decken sich im wesentlichen mit denen von Bethell und Sheppard.

[15] F. P. Reding und D. F. Hornig, J. chem. Phys. **19** (1951) 594.

[16] Im flüssigen Salpetersäure-Monohydrat wurden dagegen nur Banden des H_2O und reiner HNO_3 beobachtet; hier liegt zweifellos vorzugsweise die nicht dissoziierte Form H_2O—HNO_3 vor.

teilweise Überlappung der H_3O^+-Banden mit der ClO_4^--Absorption erschwert.

In der Gasphase tritt H_3O^+ unter den aus Wasserdampf erzeugten Ionen im Massenspektrometer auf[17], doch ist der Bildungsprozeß bisher nicht bekannt.

2. Lebensdauer des H_3O^+ als individuelle Molekel in wäßriger Lösung.

Die Breite der von Bethell und Sheppard für das H_3O^+ selbst im kristallisierten $[H_3O]^+ [NO_3]^-$ bei —190° C gefundenen Absorptionsgebiete läßt für H_3O^+-Ionen in Säurelösungen kaum diskrete Bandenabsorption erwarten. Tatsächlich konnte bisher weder in Ultrarotabsorption noch im Ramaneffekt von Säurelösungen eine das H_3O^+-Ion kennzeichnende Bande gefunden werden. Als Beispiel seien in Abb. 2 Ultrarotmessungen von Suhrmann und Breyer an konzentrierterer Salz- und Schwefelsäure im Vergleich mit reinem Wasser wiedergegeben[18]. Durch den Säurezusatz werden die Absorptionsbanden des Wassers durchweg verbreitert und verflacht; gleichzeitig treten an den langwelligen Seiten der Banden bei 1,45 und 1,96 μ breite Gebiete kontinuierlicher Absorption auf. Der Einfluß der Anionen, insbesondere des Cl^-, geht dabei gerade in entgegengesetzter Richtung, wie die Autoren durch analoge Messungen an Alkalihalogenid-Lösungen gezeigt haben[19]. Dort bewirkt die Hydratation der Anionen und Kationen eine Verschärfung und Erhöhung der Wasserbanden. Die Erhöhung der 1,96 μ-Bande in 5,5 m-HCl in Abb. 2 beruht zweifellos auf einem solchen Einfluß des Cl^--Ions (über die geringfügige Verschiebung dieser Bande zu längeren Wellen vgl. weiter unten). Die Wirkung der Wasserstoffionen auf die UR-Absorption ist somit grundsätzlich verschieden von derjenigen normaler Ionenhydratation und erheblich stärker. Die zusätzlich auftretende kontinuierliche Absorption erinnert an das breite Absorptionsgebiet von 3 bis 3,8 μ, das Bethell und Sheppard für die H_3O^+-Valenzschwingungen im kristallisierten $[H_3O]^+ [NO_3]^-$ feststellten. Im vorliegenden Falle beginnt dieses Gebiet jedoch bereits bei 1,5 μ und nimmt in dem sich bis zu 2,3 μ erstreckenden Meßbereich an Intensität zu.

Ein solches Kontinuum läßt sich aus der verbreiternden Wirkung von Wasserstoff-Brückenbindungen allein nicht verstehen. Vielmehr ist

[17] A. K. Mann, A. Hastrulid und J. T. Tate, Physic. Rev. **58** (1940) 340.
[18] R. Suhrmann und F. Breyer, Z. physik. Chem., Abt. B **23** (1933) 193.
[19] R. Suhrmann und F. Breyer, Z. physik. Chem., Abt. B **20** (1933) 17.

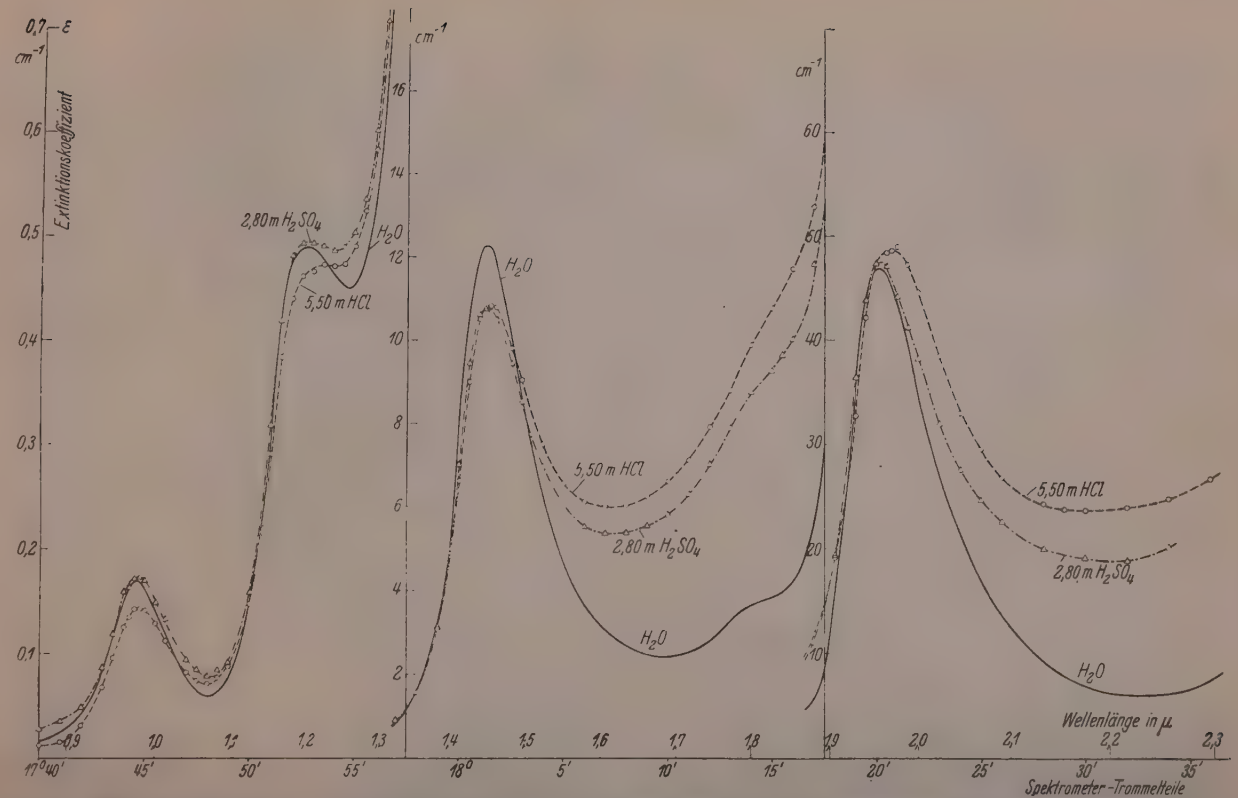
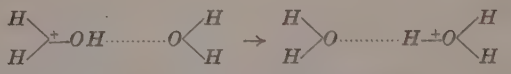


Abb. 2. Ultrarotabsorption in 5,5 molarer Salzsäure, etwa äquimolarer (2,8 mol) Schwefelsäure und reinem Wasser. Nach Sutherland und Bretschneider[18]

daraus zu schließen, daß die Lebensdauer eines individuellen Hydroniumions in wäßriger Lösung die Größenordnung intramolekularer Schwingungszeiten nicht wesentlich übersteigt. Diese Lebensdauer ist begrenzt durch den Übertritt einer Wasserstoffpartikel des betreffenden H_3O^+-Komplexes als Proton zu einer benachbarten H_2O-Molekel. Eine einzelne OH-Valenzschwingung benötigt 10^{-14} sec; selbst wenn man annimmt, daß die Wasserstoffpartikeln vor der Abwanderung eines Protons eine Reihe — zweifellos stark gestörter — Schwingungen ausführen, dürfte die Lebensdauer des betreffenden H_3O^+-Komplexes kaum mehr als etwa 10^{-13} sec betragen, d. h. die Protonensprünge müßten innerhalb 10^{-13} bis 10^{-14} sec stattfinden.

Die Möglichkeit von Protonenübergängen ist bekanntlich die Ursache für die abnorm hohe H^+-Ionenbeweglichkeit im elektrischen Feld und bei der Diffusion. Gierer und Wirtz[20] entwickeln hierfür die Vorstellung, daß ein Protonenübergang nur über eine bereits vorhandene Wasserstoff-Brückenbindung in einem Zweier- oder Viereraggregat (der Euckenschen Theorie der Assoziationsstruktur des Wassers[21]) möglich ist:



Die statistische Sprungwahrscheinlichkeit ist dann proportional der Zahl der Brückenbindungen, die im Mittel von einem H_3O^+-Ion ausgehen; diese setzen die Autoren gleich der entsprechenden Zahl von Brückenbindungen, die eine H_2O-Molekel im reinen Wasser betätigt. Die Lebensdauer eines einzelnen H_3O^+-Komplexes ergibt sich dabei zu etwa 10^{-12} sec, was mit dem kontinuierlichen Charakter der Zusatzabsorption in Abb. 2 nur schwer vereinbar erscheint.

Aus der Temperatur- und Druckabhängigkeit der H^+-Ionenbeweglichkeit schließen die Autoren, daß die höheren Assoziate der Wasserstruktur (die Achtermolekeln nach Eucken) an dem H^+-Übertragungsmechanismus nicht teilnehmen. Zu demselben Ergebnis kommen Suhrmann und Wiedersich auf Grund von Messungen der H^+-Ionenbeweglichkeit[22] und der H^+-Ionendiffusion[23] in Lösungen von Fremdelektrolyten. In den bipyramidalen Achtermolekeln mit 9 inneren

[20] A. Gierer und K. Wirtz, Ann. Physik (6) **6** (1949) 257.

[21] A. Eucken, Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl. **1946**, 38; Z. Elektrochem. **51** (1948) 255.

[22] R. Suhrmann und I. Wiedersich, Z. anorg. allg. Chem. **272** (1953) 167.

[23] R. Suhrmann und I. Wiedersich, Z. Elektrochem. **57** (1953) 93.

Wasserstoff-Brückenbindungen steht, wie Abb. 3 zeigt, nur eine Stelle für eine eventuelle Protonenanlagerung zur Verfügung. Die Wiederabgabe eines Protons an einer anderen Stelle ist dann aber nur gleichzeitig mit einer Dissoziation oder nach einem Zerfall dieser Achtermolekel, z. B. in zwei Viereraggregate möglich. In ähnlicher Weise fallen

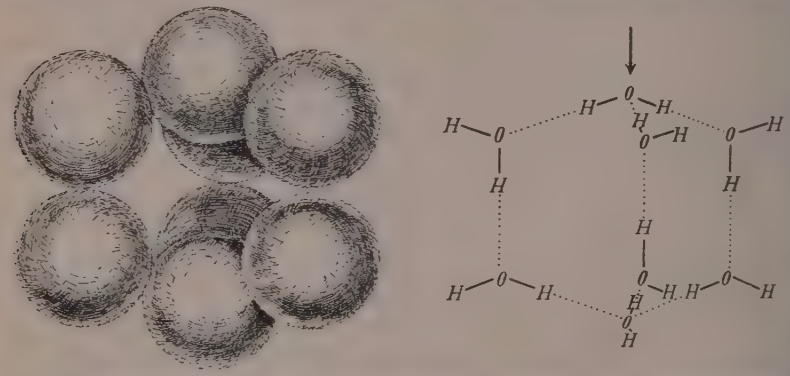
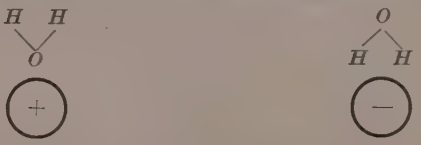


Abb. 3. Achterassoziat der Wasserstruktur nach Eucken. Links: räumliche Anordnung; rechts: eine der möglichen Verteilungen der Wasserstoff-Brückenbindungen. Eventuell mögliche Protonenanlagerung bei ↓.

nach Suhrmann die Hydrathüllen anwesender Kationen für die Protonenwanderung aus, da in ihnen die Wasserstoffpartikeln nach außen gerichtet sind (a). In den Hydrathüllen der Anionen ist die Orientierung entgegengesetzt (b). Diese können daher von den Protonen bei ihrer Wanderung ohne wesentliche Hemmung passiert werden.



(a). (b).

Dieses wichtige Ergebnis wird durch Abschätzungen der Rekombinationsgeschwindigkeit von Protonen mit Säureanionen in wäßriger Lösung bestätigt. So hat Weller die Fluoreszenz angeregter Naphtholmolekeln und Naphtholationen in Konkurrenz mit der gegenseitigen Umwandlung

$$ROH^* + H_2O \rightleftharpoons RO^{-*} + H_3O^+$$

von p_H 0 bis 14 gemessen[24] und erhält für die Geschwindigkeitskon-

[24] A. Weller, Z. Elektrochem. 56 (1952) 662.

stante der Rekombination $k = 10^{10,6}$ (sec mol/liter)$^{-1}$ bei 25° C unter der Annahme, daß die mittlere Abklingdauer beider angeregter Zustände ohne Umwandlung 10^{-8} sec beträgt. Andererseits fanden KURTZE und TAMM für die Ultraschallabsorption in verdünnter Schwefelsäure im Frequenzgebiet von 10 bis 100 MHz einen Anstieg, der auf die Relaxation der Einstellung des Gleichgewichts

$$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{--} + H_3O^+$$

zurückgeführt werden kann[25]. Aus der Konzentrationsabhängigkeit dieses Absorptionsanstieges ließ sich die Geschwindigkeitskonstante der Rekombination zu $k = 10^{11}$ (sec mol/liter)$^{-1}$ abschätzen[25,26]. In beiden Fällen entspricht die gefundene Rekombinationsgeschwindigkeit der Häufigkeit der Begegnungen der Ionen bei der Diffusion in ihrem gegenseitigen elektrostatischen Feld[27], d. h. die Protonen wandern ohne besondere Hemmung durch die Hydrathüllen der Anionen hindurch und an diese heran. — Für den schnellen Platzwechsel der Protonen in wäßriger Lösung sind somit lediglich die höheren (Achter-) Assoziate des Wassers sowie die Hydrathüllen anwesender Kationen unzugänglich.

Nach der Vorstellung, daß der Protonenübergang von einem Hydroniumion, H_3O^+, zu einer benachbarten H_2O-Molekel der Elementarschritt der H^+-Transportprozesse ist, gehört das Proton jeweils nur einer H_2O-Molekel an und vermag nur diese in ihrem optischen Verhalten zu beeinflussen. Auf dieser Grundlage haben SUHRMANN und BREYER[18] die in Abb. 2 dargestellte Gesamtabsorption wäßriger Salzsäure zerlegt in eine Absorption der H_3O^+-Ionen und eine solche der unbeeinflußten H_2O-Molekeln (unter Vernachlässigung des Anioneneinflusses). Danach ergibt sich, wie in Abb. 13, S. 361 dargestellt, für das H_3O^+-Ion im Maximum der 1,96 μ-Bande etwa der halbe Extinktionskoeffizient, in den Gebieten kontinuierlicher Zusatzabsorption zu beiden Seiten dieser Bande jedoch der 20- bis 30-fache Extinktionskoeffizient einer H_2O-Molekel in reinem Wasser. Das so berechnete Absorptionsspektrum des H_3O^+-Ions weist daher bei 1,96 μ ein ausgesprochenes Minimum auf; ein ähnliches Minimum ergibt sich im Gebiet der 1,45 μ-Bande, wo die H_3O^+-Ionen nach dieser Rechnung garnicht absorbieren.

---

[25] M. EIGEN, G. KURTZE und K. TAMM, Z. Elektrochem. **57** (1953) 103.
[26] M. EIGEN, Z. physik. Chem. Neue Folge **1** (1954) 176.
[27] P. DEBYE, Trans. electrochem. Soc. **82** (1942) 265.

Angesichts dieser schwer verständlichen Folgerungen drängt sich der Gedanke auf, daß das Proton nicht nur jeweils mit einer Wassermolekel in Wechselwirkung steht sondern mit mehreren gleichzeitig. Auf eine zusätzliche Hydratation des H_3O^+-Ions deutet z. B. die Verschiebung des Maximums der 1,96 μ-Bande in Abb. 2 zu längeren Wellen hin. Eine solche Verschiebung tritt in ähnlichem Maße auch bei *Li*-, *Mg*- und *Ca*-Salzen unter dem Einfluß der starken Hydratation dieser Kationen auf[19]. Es könnte z. B. das H_3O^+ weitere Wassermolekeln hydratisch so fest gebunden halten, daß das Proton innerhalb dieses Hydratkomplexes mit Frequenzen von 10^{13} bis 10^{14} sec^{-1} fluktuiert. Dann verschwinden bei der Zerlegung der *UR*-Spektren in Abb. 2 die erwähnten Absorptionsminima und es verbleibt, wie Abb. 13 zeigt, im wesentlichen eine mit steigender Wellenlänge monoton zunehmende kontinuierliche Absorption der Hydratkomplexe. Auch die bei der Vorstellung von Gierer und Wirtz erwähnte Schwierigkeit bezüglich der Lebensdauer entfällt dann, da der Elementarschritt eines Transportprozesses nun in einem Protonensprung aus einem individuellen Hydratkomplex heraus besteht, während die kontinuierliche Zusatzabsorption in Abb. 2 durch die häufigeren Protonensprünge innerhalb dieses Komplexes hervorgerufen wird.

3. Hydratation des Hydroniumions.

a) Allgemeines.

Die Vorstellung einer zusätzlichen Hydratation des H_3O^+-Ions ist grundsätzlich nicht neu. Bereits 1920 schloß Bjerrum[28] aus dem Konzentrationsverlauf der Aktivitätskoeffizienten und der Gefrierpunktserniedrigung von Säurelösungen, daß das Proton mit 8 Wassermolekeln hydratisiert sei, von denen eines im H_3O^+ nach Fajans verhältnismäßig fest und die übrigen nur lose gebunden seien „ähnlich wie im hydratisierten Hydroxylion und in den assoziierten Molekülen des Wassers selbst“[29].

[28] N. Bjerrum, Z. anorg. allgem. Chem. **109** (1920) 275.

[29] N. Bjerrum, Z. physik. Chem. **106** (1923) 231; vgl. auch E. Schreiner, Z. anorg. allgem. Chem. **135** (1924) 333. Diesem Ergebnis lag allerdings die Annahme zugrunde, daß die hydratisierten Ionen eine besondere chemische Verbindung mit eigenem Aktivitätskoeffizienten darstellen — der übliche Aktivitätskoeffizient bezieht sich hiernach auf die unhydratisierten Ionen — und daß für verdünnte Lösungen das von H. Milner (Phil. Mag. (6) **23** (1912) 551; **25** (1913) 743) vor Entwicklung der Debye-Hückelschen Theorie aufgestellte Kubikwurzelgesetz als Grenzgesetz gilt. Doch kommt die im folgenden entwickelte Vorstellung über die Hydratation des H^+-Ions der vor über 30 Jahren von Bjerrum ausgesprochenen verhältnismäßig nahe.

Die Arbeiten EUCKENS über die Struktur des Wassers[21] und wäßriger Elektrolytlösungen[30] haben zu zwei neuen Methoden geführt, nach denen das Ausmaß der Hydratation von Atomionen ermittelt werden kann. Das erste Verfahren gründet sich auf die scheinbare Molwärme, das zweite auf das scheinbare Molvolumen des gelösten Elektrolyten. Im folgenden wird zur Diskussion der Hydratationsverhältnisse des Protons bzw. des Hydroniumions vorzugsweise das erste Verfahren herangezogen. Kalorimetrische Präzisionsmessungen der spezifischen Wärme wäßriger Salzsäure, abhängig von der Konzentration und Temperatur, lieferten die hierfür erforderlichen experimentellen Unterlagen[31], aus denen der Temperaturverlauf der scheinbaren Molwärme des Protons in wäßriger Lösung ermittelt werden konnte.

Die scheinbare Molwärme $^{**}C_{p_2}$ eines gelösten Stoffes ist durch die Beziehung

$$c_{p_{lös}} \equiv n_1 C_{p_1} + n_2 {}^{**}C_{p_2} \tag{1}$$

definiert. Hierin bedeuten $c_{p_{lös}}$ die (zu messende) Wärmekapazität der Lösung, C_{p_1} die Molwärme des reinen Lösungsmittels (beide Größen bei konstantem Druck), n_1 und n_2 die Molzahlen von Lösungsmittel und Gelöstem. Eine analoge Beziehung gilt für das scheinbare Molvolumen. Für die Diskussion der Hydratationsverhältnisse extrapoliert man zweckmäßig die scheinbaren Zustandsgrößen auf unendliche Verdünnung ($^{**}C_{p_0}$ und $^{**}V_0$), um die Einflüsse der interionischen Wechselwirkungen zu eliminieren, und spaltet sie in zwei voneinander unabhängige Ionenanteile auf.

Im Temperaturverlauf dieser Ionenanteile kommen nach EUCKEN[30] vor allem zwei für die Ionenhydratation charakteristische Einflüsse zur Geltung:

1. Durch die Ausbildung der Hydrathüllen wird ein Teil der Wasserassoziate abgebaut (Lösungsmitteleinfluß). Dies äußert sich sowohl in der scheinbaren Molwärme als auch im scheinbaren Molvolumen durch einen recht erheblichen negativen Anteil; im ersten Falle besteht der Effekt in einer Verminderung des Assoziationsanteils der spezifischen Wärme des Wassers, im zweiten hauptsächlich in einer Verminderung des Volumenanteils der weiträumigen Achterassoziate. Der Einfluß verringert sich mit steigender Temperatur entsprechend dem Zurückgehen der Assoziation des reinen Wassers. Die für diesen Anteil charakteristische Größe, die Änderung des analytischen Molenbruchs γ_n' der Wasserassoziate mit dem analytischen Molenbruch γ_H' des Hydratwassers: $D_n \equiv \frac{d\,\gamma_n'}{d\,\gamma_H'}$ läßt sich aus dem Euckenschen Modell der Wasserstruktur unmittelbar ableiten.

---

[30] A. EUCKEN, Z. Elektrochem. 51 (1948) 6; vgl. auch A. EUCKEN, Lehrbuch der Chem. Physik II/2 (1949) S. 1006ff.

[31] TH. ACKERMANN, Diplomarbeit, Göttingen 1953.

2. Der zweite Einfluß beruht auf den Eigenschaften der Hydrathüllen selbst. Zur scheinbaren Molwärme steuert die mit steigender Temperatur fortschreitende Abdissoziation der in den Hydrathüllen am weitesten außen liegenden H_2O-Molekeln einen positiven Anteil bei. Für das scheinbare Molvolumen $^{**}V_0$ bringen die sich in unmittelbarer Nähe des Ions befindlichen H_2O-Molekeln einen negativen Beitrag („Elektrostriktion"). Infolge der festen Bindung dieses Teiles der Hydrathüllen ist er unterhalb 100° C kaum temperaturabhängig. Dagegen hat man bei den weiter außen liegenden H_2O-Molekeln eine räumlich lockerere

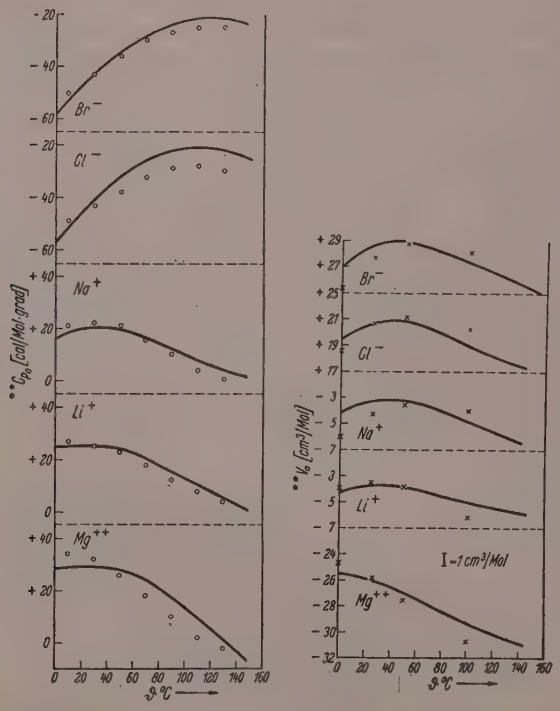


Abb. 4. Ionenteile der scheinbaren Molwärme a. und des scheinbaren Molvolumens b. in wäßriger Lösung. Nach M. Eigen und E. Wicke,[32] ○ und × Meßwerte; ———— berechnete Kurven.

[32] M. Eigen und E. Wicke, Z. Elektrochem. 55 (1951) 354. Neben den Einflüssen der Hydratation fallen die Eigenbeträge der Ionen (Eigenvolumen, entsprechend den Kristallgitterradien, und Dulong-Petitscher Eigenanteil der Molwärme) numerisch nur wenig ins Gewicht, doch wurden sie bei den Berechnungen zu Abb. 4a und b natürlich berücksichtigt.

Struktur anzunehmen — Gewölbebildung, ähnlich den Achterassoziaten des Wassers. Diese Molekeln liefern daher zu $^{**}V_0$ einen positiven Beitrag, der infolge ihres Abdissoziierens mit steigender Temperatur verhältnismäßig stark abfällt.

Die Unterscheidung zwischen innen fester und außen lockerer gebundenen H_2O-Molekeln in den Ionenhydrathüllen wurde von EUCKEN präzisiert zu der Vorstellung einer „inneren" und einer „äußeren" Hydratschicht. Die innere Hydratschicht dissoziiert bis zu Temperaturen dicht oberhalb 100° C nicht merklich ab und liefert daher mit ihrem Lösungsmitteleinfluß und der „Elektrostriktion" nur negative Beiträge zur scheinbaren Molwärme und zum scheinbaren Molvolumen. Die H_2O-Molekeln der äußeren Hydratschicht spalten dagegen bis 100° C zum größten Teil ab und steuern (außer ihrem Lösungsmitteleinfluß) positive Beiträge bei, die mit steigender Temperatur geringer werden.

Die Berechnung dieser teils positiven, teils negativen Beiträge lieferte für die Ionen der bisher untersuchten einfachen Elektrolyte ($NaCl$, $LiBr$, $MgCl_2$) die in Abb. 4a und b eingezeichneten Kurven für den Temperaturverlauf von $^{**}C_{p_0}$ und $^{**}V_0$[32]. Die dort eingetragenen Punkte wurden aus den — auf unendliche Verdünnung extrapolierten — Meßwerten der Elektrolyte erhalten, und zwar durch geeignete Aufspaltung dieser Werte in additive Ionenanteile. Die Anpassung der Berechnungsergebnisse an diese aus den Meßwerten erhaltenen Ionenanteile ergab für die inneren Hydratschichten 6 bis 8 H_2O-Molekeln je Ion, für die äußeren Schichten Hydratationszahlen von 5 bis 7 bei 0° C, abnehmend bis 100° C auf 2 bis 3,5, bei einer Abspaltenergie dieser äußeren H_2O-Molekeln von 4 bis 5 kcal/mol H_2O.

b) Messungen der scheinbaren Molwärme des *HCl* in wäßriger Lösung.

Die spezifische Wärme wäßriger HCl-Lösungen[33] wurde mit einem adiabatischen Kalorimeter von 0 bis 130° C auf ca. 0,05% genau gemessen[31]. Die apparative Anordnung wie auch das Meßverfahren wurden bereits früher ausführlich beschrieben[34], so daß hier auf eine Wiedergabe verzichtet werden kann. Die Meßergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die letzte Spalte dieser Tabelle enthält die nach Gl. (1) aus den Meßwerten bestimmte scheinbare Molwärme. Die Konzentrationen der Säurelösungen wurden so gewählt, daß sie eine möglichst gute Extrapolation auf unendliche Verdünnung zuließen. Aus älteren

[33] Die Lösungen wurden bereitet aus mehrfach destilliertem und entgastem Wasser sowie aus analysenreiner Salzsäure (Merck). Die Säurekonzentration wurde durch sorgfältige acidimetrische Titration bestimmt.

[34] A. EUCKEN und M. EIGEN, Z. Elektrochem. 55 (1951) 343.

Messungen bei Zimmertemperatur[35] war bekannt, daß die scheinbare Molwärme des HCl im Konzentrationsgebiet von 0,2 bis etwa 3 mol liter sich, ebenso wie die anderer starker Elektrolyte, nahezu linear mit der Quadratwurzel aus der Konzentration ändert. Dies bestätigte sich bei den vorliegenden Messungen im gesamten Temperaturbereich. Die Meßwerte bei Zimmertemperatur stimmen mit den älteren Angaben[35] im Rahmen der Meßgenauigkeit überein (vgl. Abb. 5).

Tabelle 1. Zusammenstellung der gemessenen Werte von $c_{p_{lös}}$ und $^{**}C_p$ (HCl):

Temperatur ϑ (° C)	Konzentration (mol HCl/10^3 g H_2O)	Spezif. Wärme des Wassers[35a] c_p (H_2O) (cal/g grad)	$c_{p_{lös}}$ (cal/g grad)	$-{}^{**}C_p$ (HCl) (cal/mol grad)
20	0,586	0,9986	0,9614	28,5
40	„	0,9977	0,9621	25,7
60	„	1,0008	0,9667	22,9
70	„	1,0027	0,9693	21,7
80	„	1,0045	0,9707	22,3
100	„	1,0100	0,9740	26,0
120	„	1,0150	0,9772	28,9
130	„	1,0180	0,9789	31,0
10	0,997	1,0008	0,9388	28,0
20	„	0,9986	0,9378	26,8
40	„	0,9977	0,9391	24,5
60	„	1,0008	0,9445	22,0
70	„	1,0027	0,9471	21,1
80	„	1,0045	0,9483	21,8
100	„	1,0100	0,9508	24,7
120	„	1,0150	0,9528	27,6
130	„	1,0180	0,9543	29,1
10	1,909	1,0008	0,8912	24,9
20	„	0,9986	0,8906	24,1
40	„	0,9977	0,8928	22,4
60	„	1,0008	0,8987	20,7
70	„	1,0027	0,9014	20,2
80	„	1,0045	0,9020	20,8
100	„	1,0100	0,9030	23,1
120	„	1,0150	0,9040	25,2

[35] Zusammenstellung bei F. D. Rossini, U. S. Bur. Stand. J. Res. 7 (1931) 47; vgl. auch M. Wrewsky und A. Kaigordoff, Z. physik. Chem., Abt. A 112 (1924) 83.

[35a] Vgl. W. Koch, Forsch. Ing. Wes. 3 (1932) 1; 5 (1934) 138.

c) Diskussion der Meßergebnisse.

In Abb. 6 ist der Verlauf der scheinbaren Molwärme in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die gestrichelte Kurve gibt die auf unendliche Verdünnung extrapolierten Werte wieder. Durch Subtraktion des bereits früher ermittelten Anteils der Cl^--Ionen (vgl.

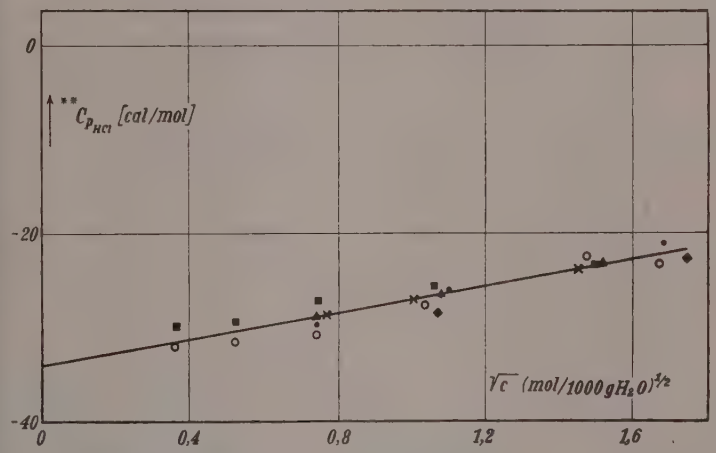


Abb. 5. Vergleich der bei 18° C gemessenen Werte der scheinbaren Molwärme des *HCl* in wäßriger Lösung mit den Ergebnissen älterer Arbeiten (Zusammenstellung bei F. D. Rossini, l. c.); zugleich Bestätigung der linearen Abhängigkeit dieser Größe von der Quadratwurzel aus der Konzentration. ■ Richards, Mair und Hall; ◆ Wrewsky und Kaigordoff; ▲ Marignac; ○ Richards und Rowe; ● Thomsen; × diese Arbeit.

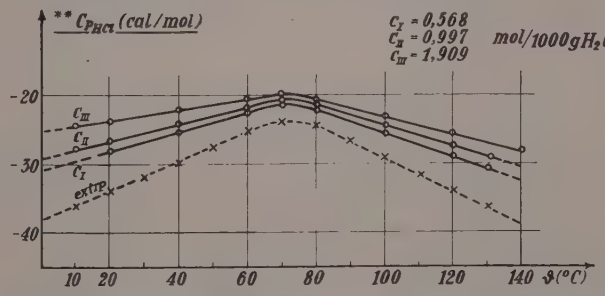


Abb. 6. Scheinbare Molwärme des *HCl* in wäßriger Lösung als Temperaturfunktion bei verschiedenen Konzentrationen. — — — auf unendliche Verdünnung extrapolierte Meßwerte.

Abb. 4a) ergibt sich hieraus der Ionenanteil der Protonen; er ist in Abb. 7 (Meßpunkte) dargestellt. Sein Temperaturverlauf ist den für Na^-, Li^- und Mg^{--} gefundenen Kurven weitgehend analog; zum besseren Vergleich ist die Kurve $^{**}C_{p_0}$ (Li^+) in Abb. 7 gestrichelt eingezeichnet. Das H_3O^+-Ion muß daher in ähnlicher Weise hydratisiert sein. Dieser Schluß wird noch bestärkt durch eine Berechnung der scheinbaren Molwärme unter der Annahme unhydratisierter H_3O^+-Ionen. Dabei ergibt sich die in Abb. 7 mit A bezeichnete Kurve, die mit den Meßergebnissen unter keinen Umständen zu vereinbaren ist.

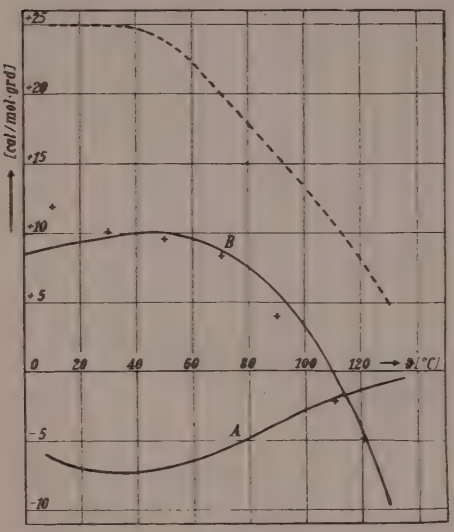


Abb. 7. Anteil der H^--Ionen an der scheinbaren Molwärme des HCl in wäßriger Lösung. — Meßpunkte. Kurve B: berechnet mit H_I = 4. H_{II} = 4 bis 1 H_2O-Molekeln je H^--Ion. Kurve A: berechnet für $(H_3O)^-$ ohne Hydrathülle. Gestrichelt: Messung und Rechnung für Li^+ mit H_I = 6, H_{II} = 6 bis 2 H_2O-Molekeln je Li^+-Ion.

Zu demselben Ergebnis führt das scheinbare Molvolumen $^{**}V_0$ des Protons in wäßriger Lösung. Aus den sehr zuverlässigen Dichteangaben für wäßrige Salzsäuren in den Intern. Crit. Tables[36] wurden zunächst die scheinbaren Molvolumina des gelösten HCl bei verschiedenen Temperaturen als Funktion der Konzentration berechnet und mit Hilfe einer auch hier zutreffenden $\sqrt{c}$-Beziehung auf unendliche Verdünnung extra-

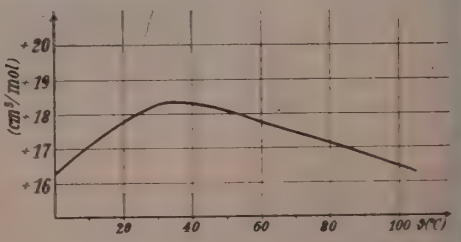


Abb. 8. Scheinbares Molvolumen $^{**}V_0$ (HCl) des gelösten HCl nach Extrapolation auf unendliche Verdünnung (berechnet aus ausgeglichenen Dichtewerten der Int. Crit. Tables).

[36] International Critical Tables of Numerical Data. 1. Aufl., Bd. III. S. 54. New York 1928.

poliert. Abb. 8 zeigt die so erhaltene Temperaturabhängigkeit von $^{**}V_0$ (HCl). Mit Hilfe des früher bereits bestimmten Beitrages der Cl^--Ionen (Abb. 4b) ergab sich hieraus wieder der Anteil der Protonen; er ist in Abb. 9 punktiert eingetragen. Die Analogie mit dem Verlauf der scheinbaren Molvolumina von Li^+, Na^+ und Mg^{++} in Abb. 4b ist

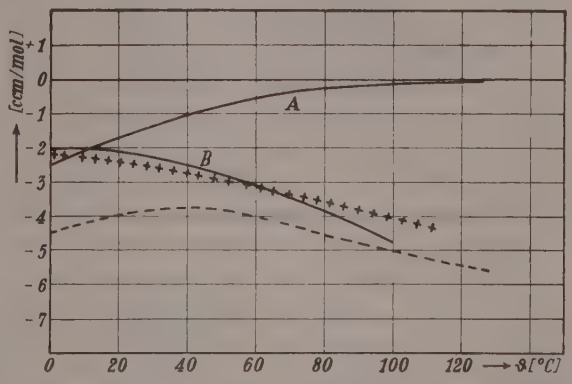


Abb. 9. Anteil der H^+-Ionen am scheinbaren Molvolumen des HCl in wäßriger Lösung. ++ ausgeglichene Meßwerte. Kurve B: berechnet mit $H_I = 4$, $H_{II} = 4$ bis 1 H_2O-Molekeln je H^+-Ion. Kurve A: berechnet für $(H_3O)^+$ ohne Hydrathülle. Gestrichelt: Messung und Rechnung für Li^+ mit $H_I = 6$, $H_{II} = 6$ bis 2 H_2O-Molekeln je Li^+-Ion.

auch hier unverkennbar, insbesondere beim Vergleich mit der — gestrichelt eingetragenen — Kurve von $^{**}V_0$ (Li^+). Die Berechnung des scheinbaren Molvolumens für unhydratisiertes H_3O^+ liefert wieder einen Verlauf — Kurve A in Abb. 9 —, der mit den Meßergebnissen unvereinbar ist.

d) Modell der Hydrathülle des Protons.

Diese Ergebnisse legen es nahe, für die Hydrathülle des Protons einen ähnlichen zweischichtigen Bau anzunehmen wie für die Ionen Li^+, Na^+ und Mg^{++}. Den Kern der inneren Hydrathülle wird zweifellos das Hydroniumion H_3O^+ bilden. Drei weitere H_2O-Molekeln sind mit Wasserstoffbrücken — verstärkt durch die positive Überschußladung — symmetrisch an diesen Kern gebunden, wie Abb. 10 innerhalb des Ringes schematisch zeigt. Infolge der Pyramidenstruktur des H_3O^+ ist diese Anordnung nicht eben sondern gleichfalls pyramidal, nahezu

tetraedrisch, anzunehmen, ähnlich der oberen oder unteren Hälfte einer Achtermolekel nach Eucken (vgl. Abb. 3). Dieser Komplex $(H_9O_4)^+$ bildet die innere, im durchmessenen Bereich temperaturbeständige Hydrathülle[37]. Eine Reihe weiterer H_2O-Molekeln vermag sich zu einer zweiten Hydratschicht mit Hilfe von Wasserstoffbrücken anzulagern, wie in Abb. 10 schematisch angedeutet. Die maximale Besetzungszahl dieser äußeren Hydratschicht dürfte etwa 8 betragen. Rechnet man mit diesem Wert und mit einer mittleren Abspaltenergie der äußeren H_2O-Molekeln von 4,9 kcal/mol H_2O, so erhält man in der zweiten Hydratschicht bei 0° C im Mittel 3,7, bei 100° C 1,5 H_2O-Molekeln. Mit diesen Werten liefert die Berechnung der scheinbaren Molwärmen und Molvolumina — weitgehend analog dem früher[32] ausführlich beschriebenen Rechnungsgang — die in Abb. 7 und 9 mit B bezeichneten Kurven. Diese stimmen nunmehr innerhalb der Meßfehler ($\pm$ 2 cal/mol grad für $^{**}C_{p_0}$, $\pm$ 1,5 cm³/mol für $^{**}V_0$) mit dem aus den experimentellen Daten erhaltenen Verlauf überein.

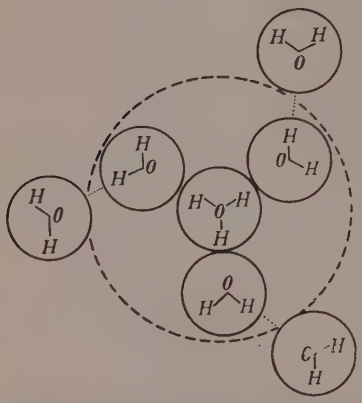


Abb. 10. Struktur des hydratisierten Hydroniumions (schematisch).

e) Aktivitätskoeffizienten und Verdünnungswärmen wäßriger Salzsäure.

Eine weitere Möglichkeit zur Abschätzung des Ausmaßes der Hydratation gründet sich auf eine Weiterentwicklung der Theorie starker Elektrolyte[38]. Diese besteht darin, daß man bei der Verteilung der

[37] Dieser Annahme würde auch die von H. Ulich (Z. Elektrochem. **36** (1930) 497) durch Vergleich der Solvatationsentropie des H^+-Ions mit der Schmelzentropie des Eises ermittelte Zahl von 4 besonders geordneten Wassermolekeln pro H^+-Ion entsprechen. Die Methode von Ulich kann allerdings nur zu einer groben Abschätzung von Hydratationszahlen dienen. Wie ein für die übrigen einfachen Ionen ausgeführter Vergleich zeigt[30], entsprechen die nach diesem Verfahren ermittelten Werte ungefähr den Hydratationszahlen der inneren Schicht in dem von Eucken entworfenen Bilde.

[38] E. Wicke und M. Eigen, Z. Elektrochem. **57** (1953) 319.

Ionen in der Debye-Hückel'schen „Ionenwolke" ihren — fast ausschließlich durch das Ausmaß der Hydratation bedingten — Raumbedarf berücksichtigt. Von besonderer Bedeutung ist dabei der Gesichtspunkt, daß die Hydrathüllen entgegengesetzt geladener Ionen sich teilweise durchdringen können, da ja die Wasserdipole in ihnen entgegengesetzt orientiert sind, während die Hydrathüllen gleichsinnig geladener Ionen sich starr abstoßen. Diese Verdrängungseffekte bewirken z. B. den Wiederanstieg der Aktivitätskoeffizienten bei höheren Konzentrationen. In Abb. 11 sind die Aktivitätskoeffizienten von Li-

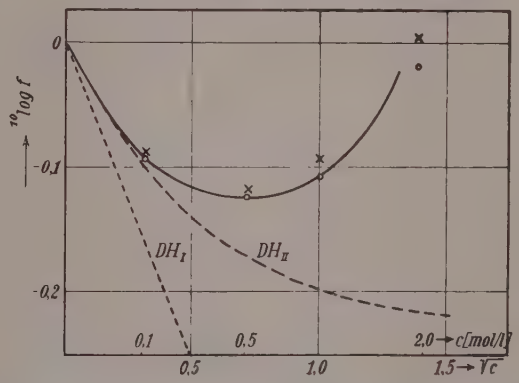


Abb. 11. Aktivitätskoeffizienten von *HCl* (×) und *LiCl* (○) in wäßriger Lösung. Ausgezogene Kurve berechnet mit einem mittleren Hydratradius von 6 Å. DH_I = Deby-Hückelsche Grenzgerade für punktförmige Ionen. DH_{II} = Deby-Hückelsche 2. Näherung mit starren Ionendurchmessern von 5 Å.

thiumchlorid und Salzsäure logarithmisch über der Quadratwurzel aus der Konzentration aufgetragen. Die ausgezogene Kurve wurde mit einem mittleren Hydratradius von 6 Å berechnet, wie er etwa zwei Hydratwasserschichten entspricht. Die Kurve gibt die Meßwerte des *LiCl* gut wieder, im Gegensatz zu der ersten oder zweiten Näherung der Debye-Hückel'schen Theorie. Hiernach sollte die Hydratation des Protons von derselben Größenordnung sein wie die des Lithium-Ions.

Dasselbe folgt auch aus dem Konzentrationsverlauf der integralen Verdünnungswärme[39] von Lithiumchlorid- und Salzsäure-Lösungen (Abb. 12). Die ausgezogene Kurve gibt wieder das Ergebnis der

[39] Zusammenstellung bei F. D. Rossini, U. S. Bur. Stand. Journ. Res. 6 (1931) 791.

Rechnung unter Berücksichtigung der Hydratation und deren Temperaturabhängigkeit, die bei der Verdünnungswärme maßgebend eingeht; sie entspricht auch hier den Meßwerten weit besser als die erste und zweite Näherung nach Debye-Hückel und weist wiederum auf eine erhebliche und temperaturabhängige Hydratation des Protons hin.

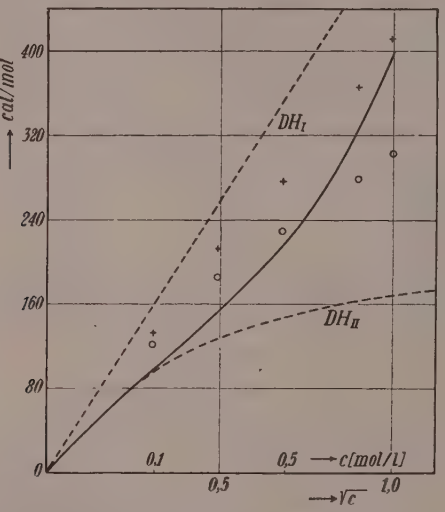


Abb. 12. Integrale Verdünnungswärmen von HCl (+) und $LiCl$ (○) in wäßriger Lösung. Kurve berechnet mit einem mittleren Hydratradius von 6 Å und einer Temperaturabhängigkeit des Hydratationsvolumens von $d \ln \overline{v}/d \ln T = -2$. DH_I = Debye-Hückelsche Grenzgerade für punktförmige Ionen. DH_{II} = Debye-Hückelsche 2. Näherung mit starren Ionendurchmessern von 6 Å.

4. Folgerungen aus dem Modell der Hydrathülle des H^+-Ions.

a) Ultrarotabsorption von Säurelösungen.

Ein Vergleich der Ultrarotabsorption starker wäßriger Säuren mit der reinen Wassers in Abb. 2 legt es nahe, den Extinktionskoeffizienten ε_s der Säuren zu zerlegen in einen Anteil ε_f von „freien" H_2O-Molekeln, die in ihrer Ultrarotabsorption durch die H^+-Ionen nicht beeinflußt werden, und einen zweiten Anteil ε_g von H_2O-Molekeln, deren Ultrarotabsorption durch die Protonen geändert wird. Bezeichnet man die Zahl dieser H_2O-Molekeln je H^+-Ion mit z, so läßt sich die Aufteilung formulieren als:

$$\varepsilon_s = zq\varepsilon_g + (1 - zq)\,\varepsilon_f, \qquad (2)$$

worin $q = n_{H^+}/n_{H_2O}$ das Molzahlverhältnis der H^+-Ionen zu den H_2O-Molekeln in der Lösung insgesamt bedeutet. Mit dieser Beziehung haben SUHRMANN und BREYER[18] die von ihnen gemessene Absorption aufgeteilt, nachdem sie vorher sichergestellt hatten, daß der Anioneneinfluß, der in Gl. (2) vernachlässigt ist, sich auf die unmittelbare Nachbarschaft der Absorptionsmaxima des reinen Wassers beschränkt. Auf Grund der Vorstellung, daß jedes H^+-Ion im zeitlichen Mittel nur je-

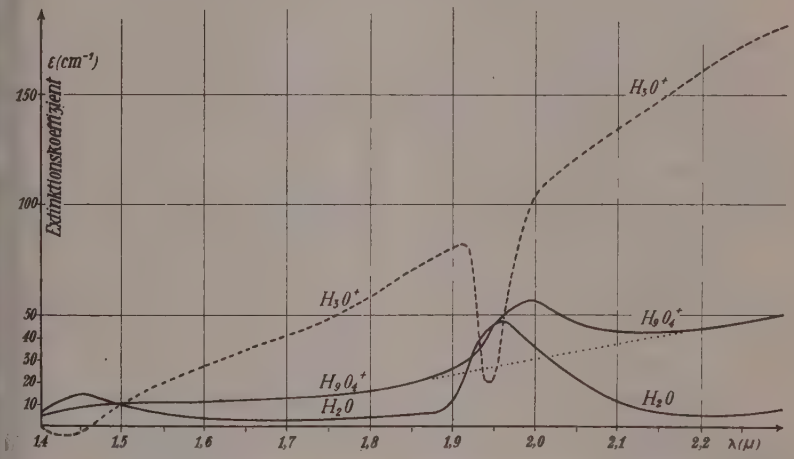


Abb. 13. Ultrarotabsorption von reinem Wasser und von H^+-Hydratkomplexen, ermittelt nach Gl. (2) aus der Zusatzabsorption wäßriger Salzsäure. Kurve H_3O^+: mit $z = 1$ in Gl. (2) nach SUHRMANN und BREYER[18]; Kurve $H_9O_4^+$: mit $z = 4$ in Gl. (2) entsprechend dem Modell der inneren H^+-Hydrathülle in Abb. 10.

weils eine H_2O-Molekel beeinflußt, setzten sie $z = 1$ und erhielten aus den Messungen an Salzsäuren verschiedener Konzentration die in Abb. 13 mit H_3O^+ bezeichnete Absorptionskurve des „gebundenen" Wassers bzw. des H_3O^+-Ions. Die bereits S. 349 erwähnten, schwer verständlichen Merkwürdigkeiten dieser Kurve verschwinden, wenn man die Aufteilung nach Gl. (2) mit $z = 4$ vornimmt, entsprechend dem voranstehend entworfenen Modell der inneren Hydrathülle des H^+-Ions in Abb. 10. Man erhält dann für die Absorption des Hydratkomplexes $H_9O_4^+$ den in Abb. 13 eingezeichneten, im wesentlichen monotonen Anstieg mit steigender Wellenlänge. Das diesem Anstieg bei etwa $2\,\mu$ überlagerte Maximum dürfte zum großen Teil auf dem Einfluß der Cl^--Ionen

beruhen; der für die kontinuierliche Zusatzabsorption allein zu erwartende Verlauf ist in Abb. 13 punktiert angedeutet. Die Ultrarotabsorption der Schwefelsäure in Abb. 2 läßt sich mit $z = 4$ in Gl. (2) ebenso auswerten, wie es Suhrmann und Breyer[18] mit $z = 1$ getan haben (Berechnung der H^+-Ionenkonzentration der Schwefelsäure mit der ε_g-Kurve von Abb. 13).

Der Anstieg der $H_9O_4^+$-Absorption in Abb. 13 kann als kurzwelliger Ausläufer einer kontinuierlichen Absorptionsbande gedeutet werden, deren Maximum oberhalb 2,3 μ zu suchen ist und die von der Fluktuation der positiven Ladung innerhalb des $H_9O_4^+$-Komplexes hervorgerufen wird. Dieses kontinuierliche Absorptionsgebiet entspricht in Lösung demjenigen, das Bethell und Sheppard im kristallisierten $[H_3O]^+ [NO_3]^-$ zwischen 3 und 3,8 μ feststellten (vgl. S. 344.), wo die positive Ladung nur innerhalb des H_3O^+-Komplexes fluktuiert. Messungen an Säurelösungen oberhalb 2,3 μ, an denen diese Frage näher diskutiert werden könnte, scheinen bisher nicht vorzuliegen[40].

b) Anomale H^+-Ionenbeweglichkeit.

Die von Gierer und Wirtz[20] entwickelte Theorie der Extraleitfähigkeit der Protonen in wäßriger Lösung gründet u. a. sich auf folgende Voraussetzungen:

1. Protonensprünge von einem H_3O^+-Ion an benachbarte H_2O-Molekeln finden nur über bereits vorhandene Wasserstoffbrücken statt.

2. Von einem H_3O^+-Ion gehen im zeitlichen Mittel ebensoviele Wasserstoffbrücken aus wie sie eine H_2O-Molekel im reinen Wasser in 2-er und 4-er Assoziaten betätigt (für die H^+-Wanderung wirksame H-Brücken). Diese Annahme gestattet die quantitative Behandlung des Problems auf Grund der Euckenschen Theorie der Struktur des reinen Wassers.

---

[40] E. K. Plyler und E. S. J. Barr, J. chem. Phys. 2 (1934) 306 (vgl. auch Landolt-Börnstein, 6. Aufl., Bd. I/2, S. 470) haben zwar die Ultrarotabsorption von Säure- und Alkalilösungen bis etwa 7 μ gemessen, doch tragen diese Messungen mehr qualitativen Charakter; die numerischen Angaben, insbesondere bezüglich der verwendeten Schichtdicken, reichen für eine Diskussion nicht aus.

3. Im gesamten bisher durchmessenen Temperaturbereich von 0 bis 306° C soll für die Extraleitfähigkeit ein und derselbe geschwindigkeitsbestimmende Schritt mit temperaturunabhängiger Aktivierungsenergie maßgebend sein.

Diese Voraussetzungen wären auf Grund der hier entwickelten Vorstellung von der Hydratation des Hydroniumions in folgender Weise zu modifizieren:

1. Protonenübergänge finden aus den $H_9O_4^+$-Komplexen an H_2O-Molekeln in der äußeren Hydrathülle der H^+-Ionen statt. Diese Übergänge selbst oder aber die Spaltung der betreffenden H-Brücken und der damit verbundene teilweise Abbau und Neuaufbau der Hydratkomplexe (Strukturwanderung) stellen bei normalen Temperaturen den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. Innerhalb der $H_9O_4^+$-Komplexe selbst sind die Protonen als praktisch frei beweglich anzusehen[41].

2. Von den sechs Ansatzstellen eines $H_9O_4^+$-Komplexes gehen im Mittel mehr Wasserstoff-Brückenbindungen aus als wirksame H-Brücken von einer H_2O-Molekel in reinem Wasser. Auch ist die Temperaturabhängigkeit dieser mittleren Brückenzahl eine andere.

3. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Extraleitfähigkeit der Protonen und dessen Aktivierungsenergie ändern sich eventuell mit steigender Temperatur, insbesondere dort, wo die inneren Hydrathüllen der H^+-Ionen abzudissoziieren beginnen. Dieser thermische Zerfall der $H_9O_4^+$-Komplexe spielt vielleicht eine gewisse Rolle bei dem Wiederabfall der Extraleitfähigkeit oberhalb etwa 160° C, den Gierer und Wirtz allein auf die Abnahme der mittleren Brückenbindungszahl in reinem Wasser zurückführen.

---

[41] Die freie Beweglichkeit der Protonen innerhalb eines begrenzten Bereiches wird auch von E. Darmois [J. Phys. Rad. **11** (1950) 577] in einer zusammenfassenden Arbeit über das H^+-Ion in wäßrigen Lösungen diskutiert. Unter der Annahme, daß die mittlere freie Weglänge durch die geometrischen Dimensionen eines aus deformierten Wasserassoziaten gebildeten „Käfigs" bestimmt sei, wendet Darmois die Drudesche Theorie der Metallelektronenleitfähigkeit auf das Problem der Protonenwanderung an. Dabei wird allerdings ein Einfluß der Wasserstoffbrücken auf den Transportvorgang und vor allem die Existenz von Hydroniumionen grundsätzlich in Frage gestellt.

Hiermit soll der große Erfolg, den Gierer und Wirtz mit der einheitlichen Deutung der Extrabeweglichkeit der H^+-Ionen im gesamten durchmessenen Temperaturbereich erzielten, nicht bestritten werden. Es ist zu vermuten, daß die Zusammenhänge im einzelnen etwas komplizierter liegen und daß die Methode von Gierer und Wirtz über eine Reihe sich gegenseitig zum Teil kompensierender Effekte in glücklicher Weise mittelt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für ein Stipendium und für apparative Hilfsmittel, dem Fonds der Chemie für wirksame finanzielle Unterstützung unserer Arbeit.

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Göttingen.

Streulichtmessungen an Lösungen von Polymethacrylsäuremethylestern[1,2].

I. Konstruktion eines Streulichtphotometers und dessen Eichung durch Messungen im Rayleighbereich.

Von

H.-J. Cantow und **G. V. Schulz.**

Mit 9 Abbildungen im Text.

(Eingegangen am 31. 3. 54.)

Zusammenfassung.

Es wird ein photoelektrisches Gerät beschrieben, das die Wellenlängen- und Winkelabhängigkeit der Intensität des Streulichtes von Lösungen zu messen erlaubt. Durch Messung der Lichtintensitäten mit einem Nullverfahren wird eine hohe Empfindlichkeit des Apparates erzielt.

Die Absoluteichung wird durch Streulichtmessungen an einer Reihe von Polymeren mit bestimmtem Brechungsinkrement durchgeführt, deren Molekulargewichte durch Messung der Diffusionskonstante und der Sedimentationskonstante in der Ultrazentrifuge bestimmt wurden. Sofern die Moleküldurchmesser dieser Präparate sehr klein gegen die Wellenlänge sind, ist der Absolutwert ihrer Streuintensität durch die Gleichung von Rayleigh bestimmt.

Die Gültigkeit der Rayleigh-Gleichung wird dadurch gesichert, daß die Abhängigkeit der Streuintensität vom Molekulargewicht, dem Beobachtungswinkel und der Wellenlänge gemessen wird. Zur Bestimmung des Brechungsinkrements wurde ein hochempfindliches Differentialrefraktometer weiterentwickelt.

I. Einleitung.

Ausgedehntere Lichtzerstreuungsmessungen mit dem Ziel, das Molekulargewicht und den Durchmesser geknäuelter Fadenmoleküle zu bestimmen, wurden bisher hauptsächlich in der Reihe der Polystyrole von verschiedenen Autoren durchgeführt[3,4,5,6,7]. Es ergab sich dabei,

[1] 19. Mitteilung über den Lösungszustand makrolekularar Stoffe; 18. Mitteilung: G. V. Schulz und H. Marzolph, Z. Elektrochem. **58** (1954) 211.

[2] Vergl. auch (a) H.-J. Cantow, Z. Naturforsch. **7b** (1952) 485; (b) G. V. Schulz, H.-J. Cantow und G. Meyerhoff, J. polymer. Sc. **10** (1953) 79.

[3] G. V. Schulz, Z. physik. Chem. **194** (1944) 1.

[4] P. M. Doty, B. H. Zimm und H. Mark, J. chem. Phys. **13** (1945) 159.

[5] P. Outer, C. I. Carr, B. H. Zimm, J. chem. Phys. **18** (1950) 830.

[6] J. Hengstenberg, Makromol. Chem. **7** (1951) 127.

[7] E. D. Kunst, Diss. Groningen 1950.

daß die nach der Streulichtmethode bestimmten Molekulargewichte befriedigend mit den osmotisch gemessenen übereinstimmten[8]. Die aus der Winkelabhängigkeit des Streulichts abgeleiteten Knäueldurchmesser ergaben sich als proportional der Wurzel aus dem Molekulargewicht, was in Übereinstimmung mit der Voraussage von W. Kuhn[9] steht. Sie nehmen ferner mit der „Güte" des Lösungsmittels zu. Wichtig ist ferner der Befund[5, 7], daß der zweite Virialkoeffizient des osmotischen Druckes mit wachsendem Molekulargewicht abnimmt, wie es auch aus direkten osmotischen Messungen[10] und solchen mit der Ultrazentrifuge[11] hervorgeht.

Wir berichten in dieser und der nachfolgenden Arbeit über Streulichtmessungen an Polymethacrylsäuremethylestern, die von folgenden Gesichtspunkten ausgehen:

Zunächst sollten sämtliche Molekulargewichtsbestimmungsmethoden an dieser polymeren Reihe untereinander verglichen werden. Als Absolutmethode wurden die Messungen des osmotischen Drucks und die Ultrazentrifugierung (und Diffusion) herangezogen; ferner als wichtige Relativmethode die Viskosimetrie. Wir wählten als Beispiel die Polymethacrylate, weil es bei diesen leicht ist, durch geeignete präparative Methoden Fraktionen herzustellen, deren Molekulargewichte sich vom hemikolloiden Bereich bis zur Größenordnung von 10^7 erstrecken. Besonders wichtig ist hierbei der Vergleich mit der Ultrazentrifuge, da diese für das Molekulargewicht annähernd den gleichen Durchschnittswert ergibt wie die Streulichtmethode (annähernd den Gewichtsdurchschnitt M_w)[12].

Weiterhin sollte der Durchmesser der Molekülknäuel, bzw. der durchschnittliche Fadenendenabstand h_{st}[13] in Abhängigkeit vom Mole-

---

[8] Zunächst noch entstehende Abweichungen wurden nach Verbesserung der Versuchsmethode beseitigt.

[9] W. Kuhn, Kolloid-Z. **68** (1934) 2.

[10] G. V. Schulz, Z. physik. Chem. A **176** (1936) 317; G. V. Schulz und E. Husemann, ebenda B **52** (1942) 1; E. H. Bawn, R. F. J. Freemann und A. R. Kamaliddin, Trans. Far. Soc. **46** (1952) 862.

[11] G. V. Schulz, Z. physik. Chem. **193** (1944) 168; G. V. Schulz und G. Meyerhoff, Z. Elektrochem. **56** (1952) 545.

[12] G. Meyerhoff und G. V. Schulz, Makromolekulare Chem. **7** (1951) 234; G. Meyerhoff, Makromolekulare Chem. **12** (1954); 45, 61; G. Meyerhoff, Naturwissenschaften **40** (1954) 106.

[13] Um das Formelbild zu vereinfachen, bezeichnen wir das quadratische Mittel des Fadenendenabstandes $\sqrt{h^2}$ mit h_{st}. Es gilt also $h_{st} \equiv \sqrt{h^2}$.

kulargewicht und vom Lösungsmittel bestimmt werden. Die von W. KUHN[9] aufgestellte Gleichung

$$h_{st} \sim M^{1/2} \tag{1}$$

(„Wurzelgesetz") schien nach Viskositätsmessungen, die wir im Zusammenhang mit Molekulargewichtsbestimmungen nach der Ultrazentrifugenmethode[14] gemacht hatten, ein Idealgesetz zu sein, von welchem erhebliche Abweichungen auftraten. Diese ergaben sich bei Anwendung der Kirkwood-Risemanschen[15] Theorie, allerdings derart, daß sich gleichzeitig gewisse Voraussetzungen dieser Theorie nicht bestätigten. Es erscheint danach als besonders wichtig, die in ihren Grundlagen sehr durchsichtige Streulichtmethode auf dieses Problem bei den Polymethacrylsäureestern anzuwenden. Die Sicherheit solcher Bestimmungen kann dadurch erhöht werden, daß man zur Berechnung von h_{st} außer der Winkelabhängigkeit auch die Wellenlängenabhängigkeit des Streulichtes heranzieht, die bisher mehr für halbquantitative Aussagen verwendet wurde[3, 6, 16].

Um dieses Ziel mit Sicherheit zu erreichen, ist eine Erhöhung der Versuchsgenauigkeit und vor allem eine genaue Kenntnis der noch bestehenden Fehlergrenzen notwendig.

Die Absolutgenauigkeit gemessener Streuintensitäten ist abhängig von der Genauigkeit eines Streustandards, auf den die Messungen bezogen werden. Standardwerte sind von verschiedenen Autoren insbesondere für Schwefelkohlenstoff und Benzol[17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24] angegeben worden. Vergleicht man jedoch die Werte, die zur Zeit als die sichersten angesehen werden können, so findet man noch eine Schwankungsbreite von mehr als $\pm$ 20%. Die experimentellen Schwierigkeiten, die hier noch bestehen, gehen z. B. aus der Diskussion von ROUSSET-LOCHET[25] und ZIMM[26] hervor.

[14] G. V. SCHULZ und G. MEYERHOFF, Z. Elektrochem. **56** (1952) 904.
[15] J. G. KIRKWOOD und J. RISEMAN, J. chem. Phys. **16** (1948) 565.
[16] G. V. SCHULZ und G. HARBORTH, Makromolekulare Chem. **2** (1948) 187.
[17] P. PEYROT, C. R. **184** (1936) 1512; Ann. Physique **9** (1930) 335.
[18] B. W. MARTIN und S. LEHRMANN, J. Phys. Chim. **26** (1922) 75.
[19] J. CABANNES und P. DAURE, C. R. **184** (1927) 5201.
[20] C. I. CARR und B. H. ZIMM, J. chem. Physics **18** (1950) 1616.
[21] P. DOTY und R. F. STEINER, J. chem. Physics **18** (1950) 1211.
[22] B. A. BRICE, M. HALWER und R. SPEISER, J. opt. Soc. America **40** (1950) 768.
[23] R. F. STAMM und P. A. BUTTON, J. chem. Physics **21** (1953) 1304.
[24] M. HARRAND, Ann. d. Physique **8** (1953) 646.
[25] A. ROUSSET und R. LOCHET, J. Polymer Sci. **10** (1953) 319.
[26] B. H. ZIMM, J. Polymer Sci. **10** (1953) 351.

Zur Zeit steht gerade der absolute Streuwert von Benzol im Mittelpunkt der Diskussion. Zwei Gruppen von Autoren verfechten die Richtigkeit von daran gemessenen Intensitäten. Für 4358 Å ist der eine Wert bei unpolarisiertem Primärlicht etwa

$$i = 28 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{cm}^{-1}\ ^{19, 23, 24}$$

der andere

$$i = 48{,}4 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{cm}^{-1}\ ^{20, 21, 22}.$$

Bis 1950 war nur der niedrige Wert bekannt, dann gewann aber der hohe Wert die größere Anhängerschaft. 1953 bestätigten dann zwei Autoren unabhängig voneinander[23, 24] den alten Cabannes-Daureschen[19] Wert. Erschwert wird die Anwendung der Standardwerte noch durch die notwendigen, vom Brechungsindex des Lösungsmittels abhängigen Korrekturen. Bei den älteren Werten aus der Cabannesschen Schule sind sie nicht berücksichtigt. Wir berichten im Anhang über diese Brechungskorrekturen.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die absolute Genauigkeit von Streulichtmessungen durch die große Streubreite der von den verschiedenen Autoren angegebenen Standardwerte, sowie die Unsicherheit der Brechungsindexkorrektur erheblich beeinträchtigt wird. Demgegenüber ist die (relative) Genauigkeit der mit den heute zur Verfügung stehenden Geräten zu erhaltenden Meßwerte erheblich besser, denn der Fehler der Messungen selbst liegt innerhalb 2%. Diese Diskrepanz ist übrigens zum Teil prinzipieller Natur, denn die als Standard verwendeten Lösungsmittel streuen sehr viel schwächer und sind daher gegen Verunreinigungen und sonstige Fehlerquellen viel empfindlicher als die Lösungen makromolekularer Stoffe.

Diese Schwierigkeiten haben uns veranlaßt, eine Eichmethode zu verwenden, deren Fehler geringer sind als die der rein optischen Methode, so daß die hohe relative Genauigkeit der Streulichtmessung zur Bestimmung der Molekulargewichte voll ausgenutzt werden kann. Wir gingen dabei von folgender Überlegung aus:

Stellt man eine Lösung von Teilchen her, deren Molekulargewicht und deren Brechungsinkrement dn/dc genau bekannt sind, und deren räumliche Abmessung klein gegen die Wellenlänge ist, so ist deren Streuintensität durch die Rayleighsche Gleichung festgelegt. Das Molekulargewicht der Teilchen ist nach einer Absolutmethode zu bestimmen. Hierfür kommt in erster Linie die Ultrazentrifuge (und

Diffusion) in Betracht, die bei nicht ganz einheitlichen Stoffen mit großer Annäherung den Gewichtsdurchschnitt des Molekulargewichts liefert[12]. Den gleichen Durchschnitt liefert die Streulichtmethode im Rayleigh-Bereich.

Im einzelnen gingen wir folgendermaßen vor. Wir stellten uns drei gut fraktionierte Präparate von Polymethacrylsäuremethylester her, deren Ultrazentrifugen-Molekulargewichte 28000, 56200 und 148000 waren. Von diesen wurden Lösungen in Aceton hergestellt und ihre Streuintensitäten in einem Streulichtphotometer (Abschnitt III) in Abhängigkeit vom Beobachtungswinkel ϑ bei drei Wellenlängen bestimmt. Die Bestimmung der ϑ- und λ-Abhängigkeit bei variiertem Molekulargewicht ergab eine sichere Kontrolle dafür, daß die Präparate tatsächlich dem Rayleigh-Bereich angehören. Unter Hinzunahme des sehr genau bestimmbaren Brechungsinkrements dieser Präparate in Aceton läßt sich die Streuintensität der Lösungen nach der Rayleigh-Gleichung berechnen. Für die weiteren Messungen ist es zweckmäßig, mit Hilfe dieser Eichwerte einen willkürlichen, passend gewählten Standardstreukörper (z. B. aus Trübglas) zu eichen und auf diesen dann die weiteren Messungen zu beziehen. Unter Berücksichtigung der Genauigkeit der durch Ultrazentrifuge und Diffusion bestimmten Molekulargewichte sowie des refraktometrisch bestimmten Brechungsinkrements können nach dieser Methode absolute Streulichtintensitäten mit einer Genauigkeit von besser als $\pm 5\%$ bestimmt werden.

II. Die Präparate.

Tab. 1 gibt eine Zusammenstellung sämtlicher Präparate in dieser und der nachfolgenden Arbeit. Von den Präparaten sind die höheren im Block mit Benzoylperoxyd polymerisiert, die niedersten (ab E_1) in benzolischer Lösung. Die in der Tabelle mit Sternchen bezeichneten Präparate sind nicht selbst in der Ultrazentrifuge gemessen worden; ihr Molekulargewicht wurde nach der Eichkurve, die in Abb. 1 dargestellt ist, interpoliert.

Hierzu ist noch folgendes zu sagen. Diese Eichkurve wurde dadurch gewonnen, daß von einer Reihe fraktionierter Präparate die Molekulargewichte durch Messung der Sedimentationskonstante (Ultrazentrifuge) und Diffusionskonstante bestimmt wurden, und an den gleichen Präparaten die Viskositätszahl gemessen wurde. Eine ausgedehnte Untersuchung von Meyerhoff zeigte, daß die Lage der

Tabelle 1. Ultrazentrifugen-Molekulargewichte und Viskositätszahlen fraktionierter Polymethacrylate.

Präparat	$M_w \cdot 10^{-6}$ UZ/Diff.	$Z_\eta \cdot [\mathrm{cm^3\ g^{-1}}]$ Chloroform	Benzol	Aceton
A	7,44	1690	890	550
B	4,59	1310	670	388
C	3,21	800	470	310
D	2,02	557	342	196
E_1**	1,45*	405	272	152
E	1,42	399	269	149
L	1,15*	331		132
F	0,61	195	131	83
F_1	0,54*	181		79
G_1	0,330*	131		57
G	0,306	128	88,1	52
H	0,148	69,5	47,8	31,5
J	0,064	35,0	24,0	17,5
J_1	0,0562*	34,2		
K_1	0,0280*	19,8		
K	0,0246	18,2	12,6	10,2

** Dies Präparat verdanken wir Herrn Dr. Bischoff von der Universität Liège.

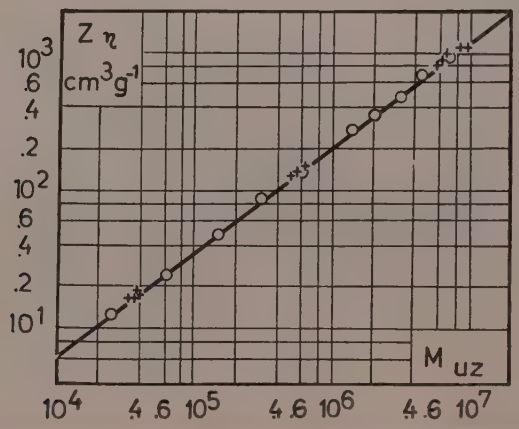


Abb. 1. Molekulargewicht fraktionierter Polymethylacrylsäuremethylester aus der Ultrazentrifuge als Funktion der Viskositätszahl in Benzol.

Kurve unabhängig davon ist, ob die Präparate mehr oder weniger gut fraktioniert sind. Das liegt daran, daß die beiden Methoden den gleichen Mittelwert des Molekulargewichts liefern, der sehr nahe am Gewichtsdurchschnitt (M_w) liegt. Da die Eichkurve, wie Abb. 1 zeigt, sehr scharf definiert ist, kann man nach ihr aus der Viskositätszahl das Molekulargewicht ermitteln, wobei man den Gewichtsdurchschnitt derselben mit einem Fehler von kaum mehr als $\pm$ 2% erhält.

Bei der Bestimmung der Viskositätszahl ist noch folgendes zu beachten. Die „Grenzviskositätszahl“[27]

$$[\eta] \equiv \left[\frac{\eta_{sp}}{c}\right]_{\substack{c=0 \\ G=0}}$$

ist auf das Geschwindigkeitsgefälle 0 bezogen. Dieser Wert ist im allgemeinen bereits bei einem Geschwindigkeitsgefälle 10^3 erreicht. Bei sehr hohen Molekulargewichten jedoch tritt, wie Cantow, Pouyet und Wippler[28] kürzlich zeigten, bei diesem Gefälle bereits eine Erniedrigung von η_{sp}/c ein. Diesen Effekt genau zu messen, erfordert aber einen hohen Aufwand, der für den praktischen Zweck der M-Bestimmung nicht erforderlich ist, da die Zuordnung zwischen Molekulargewicht und Viskositätszahl ebenso genau bei einem anderen Gefälle erfolgen kann. Wir schlugen deshalb vor[29], an Stelle der „Grenzviskositätszahl“ eine „konventionelle Viskositätszahl“ zu verwenden, die durch genormte Kapillarendurchmesser (0,3 mm bei Benzol) festgelegt ist und bei einem Geschwindigkeitsgefälle von etwa 10^3 sec^{-1} liegt. Die konventionelle Viskositätszahl oder kurz Viskositätszahl, ist durch den Ausdruck

$$Z_\eta = \left[\frac{\eta_{sp}}{c}\right]_{\substack{c=0 \\ G_{conv}}}$$

definiert, wobei G_{conv} durch die Normvorschrift festgelegt ist. Es sei noch erwähnt, daß die von uns vorgeschlagene Normung mit dem bisher üblichen Gebrauch weitgehend übereinstimmt.

---

[27] $\eta_{sp} = \dfrac{\eta\,(\text{Lösung}) - \eta\,(\text{Lösungsmittel})}{\eta\,(\text{Lösungsmittel})}$

[28] H.-J. Cantow, J. Pouyet und C. Wippler, Z. Naturforsch., im Druck (1954).

[29] G. V. Schulz und H.-J. Cantow, Makromolekulare Chem. 11 (1954) im Druck.

III. Apparat.

Abb. 2 zeigt eine Skizze des Apparates. Als Lichtquelle dient eine Quecksilberhöchstdrucklampe der Type HBO 200 der Firma Osram, die über einem Vorschaltwiderstand mit einem rotierenden Gleichstromumformer gespeist wird. Ein Glasfilter BG 23 Schott (*WF*) absorbiert die Wärmestrahlung und einen geringen Teil des roten Lichtes. Durch einen Achromaten 01, [$f = 50$ mm, wird die Lichtquelle auf einer Lochblende abgebildet und durch einen weiteren Achromaten 02, [$f = 25$ mm, ein paralleles Lichtbündel erzeugt. Dieses durchsetzt eine Blende, das Interferenzfilter *IF* 1, ein Lichtteilungsplättchen *L* und zwei gegeneinander drehbare Nicols *N* 1 und *N* 2, um dann durch vier Blenden nochmals scharf begrenzt zu werden.

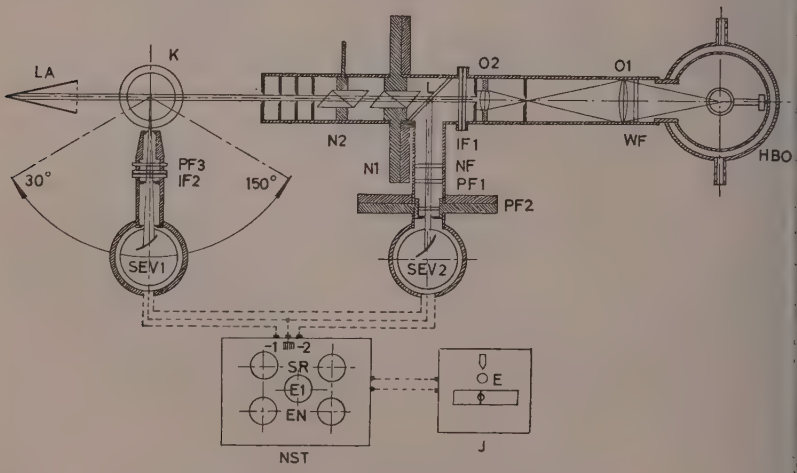


Abb. 2. Skizze des Streulichtphotometers.

Von den Nicols legt der letztere (*N* 2) die Schwingungsrichtung des Primärlichtes fest, mit dem ersteren kann man durch Drehen die Primärintensität meßbar schwächen. Mit der Meßtrommel dieses Nicols ist eine Teilung entsprechend dem Lichtschwächungsgesetz für Polarisationsprismen $I \sim \cos^2 \vartheta$ eingeschnitten. Der abgelesene Wert muß noch mit einem Standardfaktor multipliziert werden, um die absolute Streuintensität zu erhalten. Die Justierung der Nicols gegeneinander wurde geprüft, indem ihre Lichtschwächung in Abhängigkeit vom Drehwinkel mittels rotierender Sektoren gemessen wurde. Es zeigte

sich, daß das Lichtschwächungsgesetz im hauptsächlich verwendeten Schwächungsbereich 1 bis $^1/_{10}$ auf $\pm$ 0,5% genau erfüllt war.

Da das Streulicht mit der vierten Potenz von der Wellenlänge abhängt, werden zur Monochromatisierung des Primärlichtes Interferenzfilter von unter 100 Å Halbwertsbreite verwendet. Die durch das Fabry-Pérot-Etalonsche Prinzip bedingte hohe Zehntelwertsbreite der Filter wird durch zusätzliche Farbglasfilter reduziert.

Der ausgeblendete, 7 mm hohe und 1 mm breite Strahl tritt nun durch die Meßküvette *K* und wird dann durch Zickzackreflexionen an mattschwarzen Wänden (*LA*) absorbiert. Auf einem um den Küvettenmittelpunkt drehbaren Teller ist die Meßphotozelle *SEV* 1 mit vorgeschalteten Blenden und den Adaptern für Polarisations- und Fluoreszenzschutzfilter (*PF* 3 und *JF* 2) montiert. Der Winkelbereich beträgt 30 bis 150°, wobei von der Photozelle jeweils ein Streustrahlenbündel von 5° erfaßt wird. Mit dieser geringen Winkelbreite kann der Gang asymmetrischer Streuungen sehr genau erfaßt werden. Die Begrenzung des Streustrahlenbündels erfolgt durch drei Blenden so, daß bei keinem Winkel Fremdlicht von Staubpartikeln an der Küvettenwand in die Photozelle gelangt. Die Küvette wurde derart konstruiert, daß sie zur optischen Reinigung der untersuchten Lösungen hochtourig zentrifugiert werden kann. Sie wird unten beschrieben.

Die Justierung der Primärstrahlrichtung und der Blenden der Photozelle auf die Symmetrieachse der Meßküvette erfolgte mechanisch in folgender Weise: In den runden, auf den Drehpunkt der Scheibe zentrierten Küvettenadapter wird ein Halter mit einem in Achsenrichtung stehenden Metallstäbchen eingesteckt. Dahinter wird ein weißer Schirm aufgestellt. Der Metallstab ist $^1/_{10}$ mm schmaler als der Primärstrahl. Dieser Strahl ist richtig justiert, wenn auf dem Schirm zwei gleich starke Haarstriche sichtbar sind. Dann wird das Blendenrohr der Meßphotozelle mit seinen in ihm zentrierten Blenden mittels einer eingesteckten feinen Metallspitze genau auf das Justierstäbchen eingerichtet, so daß beim Drehen des Tellers die Justierung erhalten bleibt.

Das erwähnte Lichtteilungsplättchen *L* teilt etwa $^1/_{10}$ der Primärintensität für die Vergleichsphotozelle *SEV* 2 ab. Diese Intensität wird durch ein sehr stark absorbierendes Graufilter NG 10 (*NF*) von der Firma Schott soweit reduziert, daß sie größenordnungsmäßig den Streuintensitäten entspricht. Zwei gegeneinander drehbare Polarisationsfolien (*PF* 1 und *PF* 2) erlauben eine Feineinstellung der Inten-

sität des Vergleichslichtes. Als Photozellen werden Sekundärelektronen-Vervielfacher der Typen 1 P 21 und 931—A der Radio Corporation of America benutzt. Die Messung des Streulichtes erfolgt nach der Substitutionsmethode. Dabei wird eine von den beiden durch eine Kompensationsschaltung verbundenen Zellen konstant vom Primärstrahl beleuchtet, die andere erfaßt die Streustrahlung. Beide werden unabhängig von der Streuintensität elektrisch gegeneinander abgeglichen, indem man das Streulicht durch die gegeneinander drehbaren

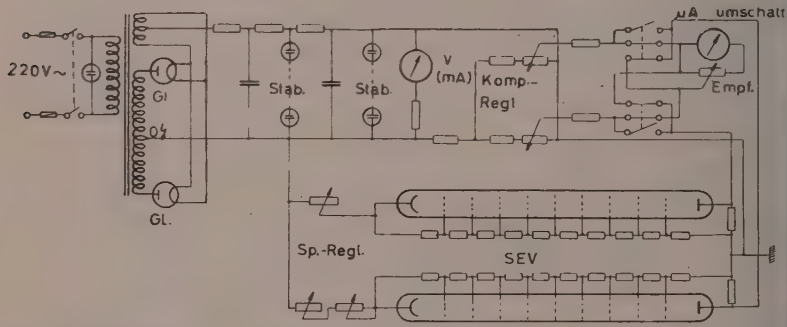


Abb. 3. Schaltskizze des elektronischen Teiles des Streulichtphotometers.

Nicols stets auf den gleichen Betrag schwächt und den Drehwinkel bzw. direkt den Schwächungsgrad abliest. Durch dieses Verfahren werden Schwankungen des Quecksilberbogens und der schon hoch stabilisierten Zellensaugspannung praktisch vollkommen herauskompensiert. Es wird nicht vorausgesetzt, daß eine lineare Beziehung zwischen Lichtintensität und Photostrom besteht. Die Methode der Kompensation durch Lichtschwächung ist einem elektrischen Meßabgleich vorzuziehen, weil Photozellen mit Sekundäremission sich bei Veränderung der Saugspannung erst langsam auf die neue Gleichgewichtslage der Emission einspielen. Obwohl im Vergleichsstrahlengang genügend Lichtintensität zur Verfügung steht, wird wie im Meßstrahlengang ein Vervielfacher benutzt; denn durch Verwendung zweier bei praktisch gleicher Spannung arbeitender Zellen werden Emissionsschwankungen am besten ausgeglichen. Durch Anwendung des Substitutionsverfahren wird trotz des geringen Strahlquerschnittes und seiner Polarisierung eine Anzeigeempfindlichkeit i von etwa $3 \cdot 10^{-7}\,\mathrm{cm}^{-1}$ pro Galvanometerteilstrich erreicht.

Die benutzten Photozellen sprechen auf senkrecht und waagerecht schwingendes Licht unterschiedlich an. Horizontal polarisiertes Licht ergibt einen durchschnittlich um 10% höheren Photostrom als vertikal polarisiertes. Dieser Einfluß muß für jede Zelle mittels eines rotierenden Sektors ermittelt werden.

Figur 3 zeigt die Schaltskizze der Meßanordnung: Die hochtransformierte Netzspannung wird im Doppelweg gleichgerichtet. Diese Gleichspannung wird durch Glimmstrecken *RCA — OD* 150 stabilisiert und durch Spannungsteiler auf die einzelnen Stufen der Photovervielfacher verteilt. Zur Nullanzeige in der Kompensationsschaltung dient ein Lichtzeigergalvanometer mit Empfindlichkeitsregelung. Hilfsströme variabler Stärke können wahlweise in beiden Brückenzweigen zugeschaltet werden, falls die Dunkelströme der Photozellen sich infolge starker Verschiedenheit nicht durch geringe Änderung der Zellensaugspannung gegeneinander abgleichen lassen.

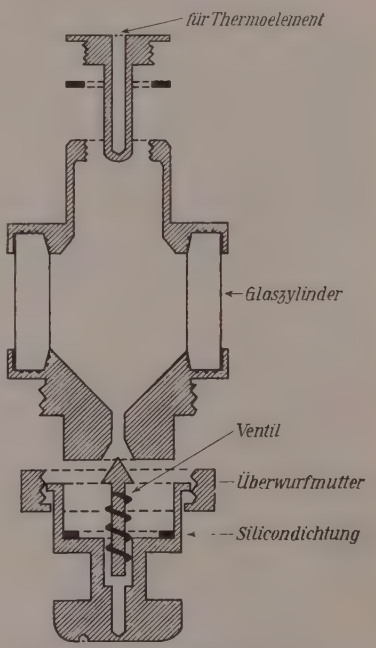


Abb. 4. Zentrifugier-Meßküvette.

Bei der beschriebenen Schaltung ist zur Vermeidung von Kriechströmen die Wahl geeigneten Isolationsmaterials wichtig. Die Meßleitungen müssen gegen Berührung bei der Bewegung des Meßtellers gut abgeschirmt sein. Mit der geschilderten Anordnung können ohne Kühlung der Photozellen noch Photostromdifferenzen von 10^{-15} bis 10^{-16} A gemessen werden. Eine weitere Verstärkung ist nicht mehr sinnvoll, da die dann merkbar werdenden statistischen Schwankungen des Elektronenaustritts eine Inkonstanz des Nullpunktes bewirken. Die wahrscheinliche Schwankung beträgt bei einem Photostrom von 10^{-13} A schon $1{,}3 \cdot 10^{-16}$ A.

Die Reproduzierbarkeit von Streulichtmessungen hängt stark von der optischen Sauberkeit der untersuchten Lösungen ab.

Figur 4 zeigt die zum beschriebenen Streulichtphotometer entwickelte Meßküvette, welche gleichzeitig die optische Reinigung der Lösungen durch Zentrifugieren erlaubt. Sie ist aus *V4A*-Stahl gefertigt. Glas- und Metallteile sind mit lösungsmittelbeständigem Material verkittet[30]. Der zylindrische Glaskörper ist aus optisch homogenem Material auf 1/100 mm Toleranz geschliffen und oben und unten zur Verkittung mit den Metallteilen mit matten — auf das Metall eingeschliffenen — Kegelschliffen versehen.

Die Küvette dient gleichzeitig als Zentrifugier- und Meßgefäß. Sie hält Zentrifugalfelder bis über 20000 g aus. Zentrifugieren bei hoher Tourenzahl hat sich bei den meisten Lösungssystemen als wirkungsvollste Reinigungsmethode erwiesen. Ihre Schwierigkeit liegt darin, die zentrifugierte Flüssigkeit in die Meßküvette *Z* zu übertragen, ohne durch Berührung mit der immer staubhaltigen Luft sie wieder zu beschmutzen. Die entwickelte Zentrifugierküvette umgeht diese Schwierigkeit dadurch, daß sie gleichzeitig als Meßküvette verwendet werden kann. Der Abschluß zentrifugierter Fremdpartikeln und damit der Schutz gegen Wiederaufwirbelung erfolgt automatisch im unteren Küvettenteil. Dieser Teil ist gegen den Hauptteil durch ein eingeschliffenes Kegelventil mit Federdruck abgeschlossen. Zentrifugiert man nun die Küvette, dann wird die Zentrifugalkraft gegen die Feder wirksam und die Fremdteilchen werden im unteren Teil abgesondert. Beim Auslaufen der Zentrifuge wird dieser durch die Federkraft des Ventils wieder fest gegen den Meßteil abgeschlossen. Die Zelle ist leicht auseinanderzunehmen und zu reinigen. Sie faßt 7 cm^3 Lösung.

Die Kontrolle, ob eine Lösung optisch rein ist, wurde nach folgenden drei Methoden durchgeführt:

1. Beobachtung der Lösung im Spaltultramikroskop.
2. Beobachtung mit einer Lupe unter spitzem Winkel gegen den Primärstrahl im Streulichtphotometer.
3. Kontrolle des Depolarisationsgrades bei 90° im Streulichtphotometer[6]. Dieser steigt beim Vorhandensein von Verunreinigungen stark über den Normalwert hinaus an.

Optisch reine Lösungen ergeben dabei folgende Befunde:

1. Im Spaltultramikroskop ist nur der nicht auflösbare Tyndallkegel der Lösung zu sehen; szintillierende Sterne rühren von Staubteilchen her.

[30] Diesen Kitt stellte uns freundlicherweise Herr Dr. K. Koulen vom organisch-chemischen Institut der Universität Mainz zur Verfügung.

2. Beobachtet man den Primärstrahl unter spitzem Winkel mit der Lupe, dann werden auch hier staubförmige Verunreinigungen durch leuchtende Punkte angezeigt. Die saubere Lösung gibt wieder nur den Tyndallkegel.
3. Der Depolarisationsgrad bei 90° ist in sauberen Lösungen von Fadenmolekülen allgemein sehr niedrig, in den hier untersuchten Systemen etwa 0,002[28].

IV. Beschreibung des Verfahrens.

Bei der praktischen Durchführung von Streulichtmessungen ist es zweckmäßig, seine Messungen zunächst auf einen konstant streuenden Standardkörper (etwa einen Trübglaskörper) zu beziehen. Von diesem Arbeitsstandard muß die absolute Streuintensität in einer bestimmten Richtung (etwa $\vartheta = 90°$) bei allen benutzten Wellenlängen bekannt sein. Die Kenntnis dieser Größe erhält man durch Vergleich mit reproduzierbar herstellbaren Flüssigkeiten (Benzol, Schwefelkohlenstoff usw.), deren absolute Streuintensitäten aus der Literatur bekannt sind. Da dieses Verfahren, wie in der Einleitung erwähnt, z. Zt. auf Schwierigkeiten stößt, verwendeten wir als absoluten Standard hochpolymere Lösungen, deren absolute Streuintensität nach der Rayleigh-Gleichung berechnet wurde.

Die Sicherheit dieses Verfahrens ist dann gewährleistet, wenn durch eine Reihe von Kontrollen die Gültigkeit der Rayleigh-Gleichung für die untersuchten Lösungen nachgeprüft worden ist. Das heißt, die Winkelverteilung des Streulichts muß für alle Konzentrationen und Wellenlängen symmetrisch sein, der Grenzwert der reduzierten Streuintensität i/c für $c = 0$ muß proportional dem Molekulargewicht sein, und die Wellenlängenabhängigkeit muß dem λ^{-4}-Gesetz gehorchen. Fallen diese Kontrollen positiv aus, so hat man gleichzeitig die Gewähr dafür, daß das Meßsystem keine systematischen Fehler enthält.

Die Genauigkeit des Verfahrens hängt von der Genauigkeit folgender Meßgrößen ab: Der Molekulargewichtsbestimmung durch Ultrazentrifuge und Diffusion ($\pm 3\%$), der Bestimmung des Brechungsinkrements ($\pm 0{,}5\%$) und der Genauigkeit des Photometers, die sich aus den Versuchen selbst ergibt ($\pm 2\%$). Der Gesamtfehler unserer Messungen liegt bei höchstens $\pm 5\%$, was der Genauigkeit der bekannten Verfahren nicht nachsteht, aber unseres Erachtens ihnen in ihrer bisherigen Ausführung hinsichtlich der Sicherheit erheblich überlegen ist.

Zur Realisierung der beschriebenen Grundsätze wurde folgendes Verfahren angewandt.

Alle Messungen wurden zunächst auf einen Trübglaskörper der Fa. Schott bezogen, der in Form eines Zylinders mit den gleichen Abmessungen wie die Küvette geschliffen war. Die auf diesen bezogene relative Intensität jeder Lösung ist mit i^* bezeichnet. Die Absolutintensität i unterscheidet sich von dieser um den für jede Wellenlänge zu bestimmenden Faktor $\varkappa_\lambda$, so daß

$$i = \varkappa_\lambda \, i^* \tag{7}$$

ist.

Als Eichpräparate wurden die 3 Fraktionen K_1, J_1 und H mit den Ultrazentrifugen-Molekulargewichten 28000, 56200 und 148000 verwendet. Als Lösungsmittel diente Aceton.

Alle Messungen wurden mit senkrecht polarisiertem Primärlicht ausgeführt. Es wurde in folgenden 3 Schritten vorgegangen:

1. Prüfung der Winkelabhängigkeit: Bei senkrecht polarisiertem Licht ist die Streuintensität (aus dem Einheitsvolumen der Lösung) unabhängig vom Beobachtungswinkel. Die Meßphotozelle erfaßt aber ein vom Beobachtungswinkel abhängiges Streuvolumen, das proportional $\sin \vartheta$ ist. Der Ausschlag des Photometers muß also bei Rayleigh-Präparaten proportional $\sin \vartheta$ sein (vgl. Abb. 5). Der Wert der Asymmetrie, gewöhnlich auf die Winkel 45 und 135° bezogen, ist dann

$$\alpha \equiv \frac{i_{45}}{i_{135}} = 1. \tag{8}$$[31]

2. Prüfung der Wellenlängenabhängigkeit: Nach Rayleigh ist die Streuintensität proportional λ^{-4}. Das „relative Streuverhältnis" $\varphi_{\lambda'\lambda''}$ für die zwei Wellenlängen λ' und λ'' ist daher[16] ($\lambda' < \lambda''$)

$$\varphi_{\lambda'\lambda''} \equiv \frac{i'}{i''} \left(\frac{\lambda'}{\lambda''}\right)^4 = 1 \tag{9}$$

und nach Verwendung von (7)

$$\varphi_{\lambda'\lambda''} \equiv \frac{\varkappa_{\lambda'} i^{*\prime}}{\varkappa_{\lambda''} i^{*\prime\prime}} \left(\frac{\lambda'}{\lambda''}\right)^4 = 1. \tag{9a}$$

Solange $\varkappa_\lambda$ für die beiden Wellenlängen nicht bekannt ist, kann man (9) bzw. (9a) nicht direkt nachprüfen. Da jedoch $\varkappa_\lambda$ unabhängig vom Molekulargewicht, dem Beobachtungswinkel und der Konzentration ist, muß im Rayleigh-Bereich für ein bestimmtes Wellenlängenpaar

$$\varphi^*_{\lambda'\lambda''} \equiv \frac{i^{*\prime}}{i^{*\prime\prime}} = \text{const} \tag{10}$$

[31] Bei asymmetrisch streuenden Präparaten ($\alpha > 1$) ist eine Rückspiegelungskorrektur erforderlich, über die im Anhang berichtet ist.

gelten. Findet man also umgekehrt, daß für ein bestimmtes Wellenlängenpaar bei variiertem M, ϑ und c immer $i^{*\prime}/i^{*\prime\prime} = \text{const}$, ist, so ist der Schluß zu ziehen, daß in diesem Molekulargewichtsbereich die Rayleighsche Gleichung gültig ist. Man kann dann auch Gleichung (9) als gesichert ansehen. Die Teilchendurchmesser sind dann für diese Molekulargewichte wesentlich kleiner als λ.

3. Prüfung der Abhängigkeit vom Molekulargewicht: Wir benutzen die Rayleigh-Gleichung in der Form, welche ihr DEBYE[32] gegeben hat

$$K\frac{c}{i} = \frac{1}{M} + \frac{2Bc}{RT}. \tag{11}$$

Hierin ist für vertikal polarisiertes Primärlicht

$$K = \frac{4\pi^2 n_1^2}{N_L \lambda_0^4}\left(\frac{dn}{dc}\right)^2. \tag{12}$$

Ferner ist c die Konzentration in $g\ \text{cm}^{-3}$, i die absolute Streuintensität der Lösung in cm^{-1} (vgl. die nachfolgende Arbeit), B der 2. Virialkoeffizient des osmotischen Drucks, λ_0 die Wellenlänge im Vakuum, n_1 der Brechungsindex des Lösungsmittels, N_L die Loschmidtsche Zahl, M das Molekulargewicht (bei polymolekularen Stoffen der Gewichtsdurchschnitt M_w). Nach (7) erhalten wir statt (11)

$$\frac{c}{i^*} = \left(\frac{1}{M} + \frac{2Bc}{RT}\right)\frac{\varkappa_\lambda}{K}. \tag{13}$$

Trägt man die gemessenen Werte von c/i^* gegen c auf, so erhält man eine Gerade mit dem Ordinatenabschnitt

$$\alpha = \left[\frac{c}{i^*}\right]_{c=0} = \frac{\varkappa_\lambda}{KM} \tag{14}$$

und der Neigung

$$\beta = \frac{2B\varkappa_\lambda}{RTK}. \tag{15}$$

Es ist nun zu prüfen, ob $\alpha \sim 1/M$ ist. Diese Prüfung hat bei allen verwendeten Wellenlängen zu geschehen.

4. Ausrechnung der Absolutintensität und des Faktors $\varkappa_\lambda$: Wenn die unter 1. bis 3. beschriebenen Proben positiv ausfallen, dann ist bewiesen, daß man sich in einem Molekulargewichtsbereich befindet, in welchem die Rayleighsche Gleichung gilt. Gleichzeitig hat man die Gewähr dafür, daß das verwendete Photometer keine systematischen Fehler enthält. Man kann jetzt aus den gemessenen i^*-Werten für jede Wellenlänge den Faktor $\varkappa_\lambda$ ausrechnen, der die unter Bezug auf den verwendeten Arbeitsstandard (z. B. Glaskörper) gemessenen

[32] P. DEBYE, J. appl. Physics **15** (1944) 338.

relativen Intensitäten in absolute nach (7) auszurechnen erlaubt. Denn es ist

$$\varkappa_\lambda = MK \left[\frac{c}{i^*}\right]_{c=0}. \tag{16}$$

$\varkappa_\lambda$ ist selbstverständlich vom Molekulargewicht unabhängig. Er ist λ^{-4} proportional, falls der Arbeitsstandard nach der Rayleighschen Gleichung streut; doch ist das keine notwendige Bedingung der Eichung[33].

Eine Berücksichtigung der Brechungsindexkorrektur entfällt nach der beschriebenen Methode, sofern man bei dem verwendeten Lösungsmittel bleibt. Bei Übergang zu einem anderen Lösungsmittel ist das in Abschnitt VI Gesagte zu berücksichtigen.

V. Durchführung der Eichmessungen.

Zu den Eichmessungen wurden folgende Präparate benutzt:

Fraktion K_1; $M_w = 28000$
Fraktion J_1; $M_w = 56200$
Fraktion H; $M_w = 148000$

Als Arbeitsstandard verwendeten wir einen zylindrischen Trübglaskörper (Fa. Schott), dessen Durchmesser gleich dem der Küvette

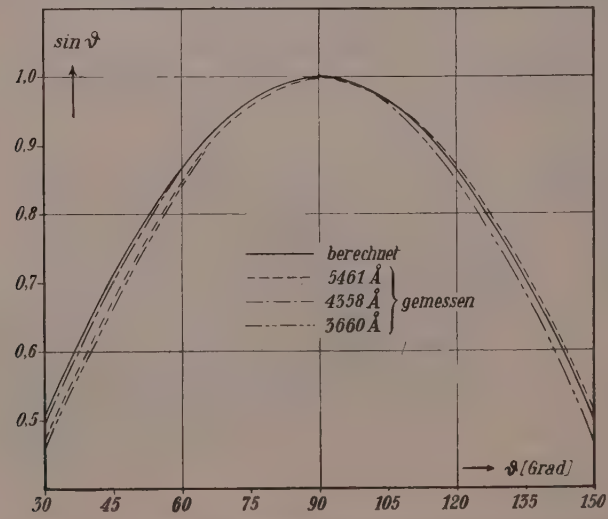


Abb. 5. Theoretische Sinus-Abhängigkeit und experimentell ermittelte Werte.

[33] Der von uns verwendete Arbeitsstandard streute praktisch nach dem Rayleigh-Gesetz.

war. Seine Streuintensität wurde für $\vartheta = 90°$ zunächst willkürlich $i^*_{st} = 10^{-4}$ gesetzt (unabhängig von der Wellenlänge).

Als Lösungsmittel wurde in dieser Arbeit nur Aceton verwendet. Die oben beschriebenen Kontrollen auf optische Reinheit wurden häufig wiederholt. Die Prüfung der Gültigkeit des Rayleighschen Gesetzes ist nachfolgend in einer etwas anderen Reihenfolge beschrieben als im Abschnitt IV.

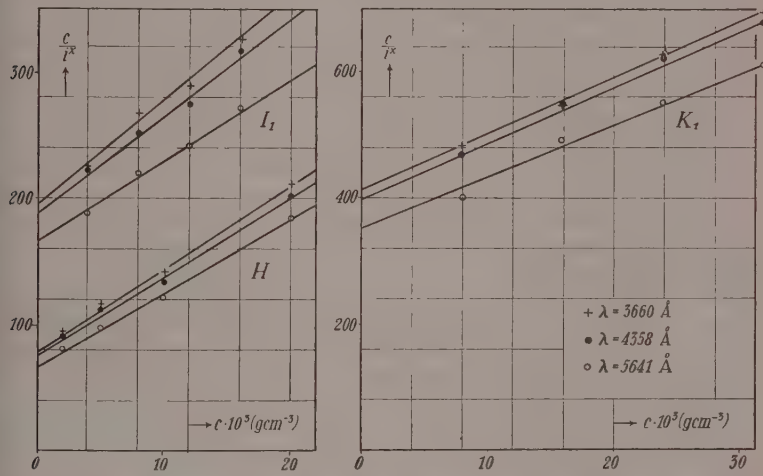


Abb. 6. Abhängigkeit von c/i^* von der Konzentration für die Präparate H, I_1 und K_1 für 3 Wellenlängen.

1. Prüfung der Winkelabhängigkeit. Die Abhängigkeit der Streuintensität vom Beobachtungswinkel ϑ zeigte bei allen Präparaten eine kleine Abweichung vom sin ϑ — Gesetz. Sie ist unabhängig vom Molekulargewicht, der Konzentration und der Wellenlänge. Daraus ergibt sich, daß die Ursache eine geringfügige Asymmetrie des Apparates ist, die durch eine entsprechende Apparatekonstante ausgeglichen werden kann. In Tabelle 2 ist eine Reihe von Messungen angegeben. In Abbildung 5 ist die gemessene Kurve der theoretischen Sinuskurve gegenübergestellt.

2. Abhängigkeit der Streuintensität vom Molekulargewicht. Der Auftragung von c/i^* gegen c muß nach (11) eine Gerade ergeben. In Abb. 6 ist diese Auftragung für unsere Präparate bei 3 Wellenlängen ausgeführt. Die zur Konzentration 0 extrapolierten Grenzwerte $[c/i^*]_{c=0}$ müssen nach (14) proportional $1/M$ sein. Die Auftragung in

Tabelle 2. Relative Streuintensitäten einiger Fraktionen in Abhängigkeit vom Beobachtungswinkel.

$c \cdot 10^3$ [g/cm^3]	λ [Å]	i_ϑ^*/i_{90}^* mit sin-Korrektur			
		$\vartheta = 30°$	$\vartheta = 45°$	$\vartheta = 135°$	$\vartheta = 150°$
Präparat H; M_w (UZ) = 148000					
	5461	1,07	1,04	0,98	0,98
2	4358	1,07	1,02	0,98	0,98
	3660	1,09	1,07	1,01	1,03
	5461	1,06	1,04	0,97	0,98
5	4358	1,01	1,00	0,99	0,98
	3660	1,09	1,07	1,03	1,04
	5461	1,07	1,05	1,01	0,99
10	4358	1,03	1,02	1,01	1,00
	3660	1,09	1,07	1,04	1,06
	5461	1,07	1,05	1,00	0,99
20	4358	1,01	1,01	1,00	0,99
	3660	1,07	1,06	1,03	1,08
Testpräparat*); M_w (UZ) = 138000					
	5461	1,07	1,04	0,97	0,98
20	4358	1,03	1,02	1,01	1,01
	3660	1,08	1,05	1,04	1,08
Testpräparat*); M_w (UZ) = 58000					
	5461	1,05	1,05	1,00	0,99
30	4358	1,03	1,01	1,01	1,00
	3660	1,08	1,05	1,03	1,07
	5461	$1,06_5$	$1,04_5$	$0,98_8$	$0,98_5$
Mittelwerte	4358	$1,02_2$	$1,01_3$	$1,00_0$	$0,99_3$
	3660	$1,00_3$	$1,06_2$	$1,03_0$	$1,06_0$

*) Die Testpräparate wurden dazu verwendet, um die Prüfung der Rayleigh-Streuung auf weitere Präparate außer den Fraktionen H, I_1 und K_1 auszudehnen.

Abb. 7 zeigt, daß dieses der Fall ist. Damit ist die Gültigkeit des Rayleigh-Gesetzes für unsere Präparate hinsichtlich der Abhängigkeit der Streuintensität vom Beobachtungswinkel und dem Molekulargewicht nachgewiesen.

Bereits aus Abb. 7 ist zu erkennen, daß die λ-Abhängigkeit der Streuintensität bei den verschiedenen Präparaten innerhalb der Fehlergrenze gleich ist, so daß auch diese Probe auf die Gültigkeit der Rayleigh-Gleichung positiv ausfällt. Wir holen aber diese Prüfung noch einmal in genauer Weise in Tab. 4 nach.

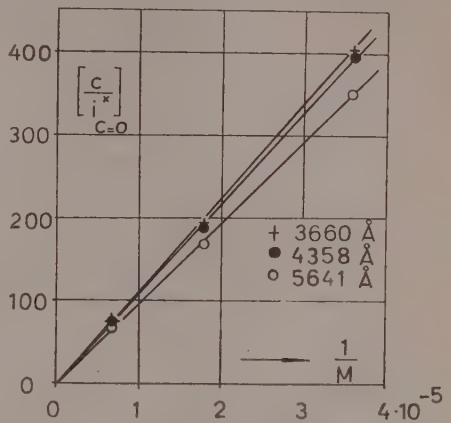


Abb. 7. c/i^* für $c = 0$ als Funktion von $1/M$.

3. Ausrechnung der Absolutintensität und des Faktors $\varkappa_\lambda$. Um aus den relativen Intensitäten i^* die Absolutintensitäten i nach (7) berechnen zu können, muß der Faktor $\varkappa_\lambda$ bestimmt werden. Hierzu dient Gl. (16). Die zur Ausrechnung von K nach (12) erforderlichen Brechungswerte sind in Tab. 3 angegeben. Das Brechungsinkrement dn/dc wurde in einem Differentialrefraktometer gemessen, dessen Prinzip a. a. O.[34] veröffentlicht wurde, außerdem mit einem Zeiß-Interferometer[28].

Tabelle 3.

Optische Daten für Polymethacrylsäuremethylester in Aceton.

λ [Å]	n_1	dn/dc	$K \cdot 10^7$ nach Gl. (12)
5461	$1{,}366_5$	0,130	2,34
4358	$1{,}367_4$	0,131	5,84
3660	1,374		11,9

In Tab. 4 ist die Berechnung von $\varkappa_\lambda$ auf Grund der Grenzwerte $[c/i^*]_{c-0}$ des Molekulargewichts und des K-Wertes nach Tab. 3 durchgeführt. In der letzten Spalte ist das Produkt $MK\,[c/i]_{c-0}$ eingetragen, welches nach (11) gleich 1 sein muß. Die Werte streuen mit maximal ± 3 % um diesen Wert. Das entspricht dem Fehler, der sich aus den Einzelfehlern der angewandten Meßmethode ergibt.

[34] G. V. Schulz, O. Bodmann und H.-J. Cantow, Z. Naturforsch. 7a (1952) 760.

Tabelle 4. Berechnung der $\varkappa_\lambda$-Werte.

λ [Å]	$\left[\frac{c}{i^*}\right]_{c=0}$	$\varkappa_\lambda$ nach Gl. (16)	$\left[\frac{c}{i}\right]_{c=0}$	$MK\left[\frac{c}{i}\right]_{c=0}$
Präparat H; $M_w\,(UZ) = 148000$				
5461	67	2,32	29,5	1,02
4358	76	6,56	11,9	
3660	78	13,7	5,82	
Präparat I_1; $M_w\,(UZ) = 56200$				
5461	168	2,21	74,0	0,97
4358	189	6,20	29,5	
3660	195	13,0	14,5	
Präparat K_1; $M_w\,(UZ) = 28000$				
5461	350	2,29	154	1,01
4358	395	6,45	61,7	
3660	405	13,5	30,2	

λ [Å]	$\varkappa_\lambda$ (Mittelwerte)
5461	2,27
4358	6,40
3660	13,4

Auf Grund der Kenntnis von K und $\varkappa_\lambda$ kann jetzt nachträglich eine scharfe Prüfung der Wellenlängenabhängigkeit durchgeführt werden. Wie oben ausgeführt, erfordert diese für jedes Molekulargewicht und jede Konzentration Unabhängigkeit der i/K-Werte von der Wellenlänge. In Tab. 5 ist diese Probe für die 3 Präparate in 4 Konzentrationen mit 3 Wellenlängen durchgeführt. Man erkennt, daß die geforderte Konstanz innerhalb etwa $\pm$ 2% vorhanden ist.

VI. Diskussion.

Die vorangehend beschriebenen Überlegungen und Messungen dienten uns zunächst dazu, uns bei unseren beabsichtigten Bestimmungen von Moleküldimensionen von den Unsicherheiten der bisher vorhandenen Standardwerte unabhängig zu machen. Sie sind unmittelbar nur für Acetonlösungen zu verwenden. Auf Grund von Tab. 5 ist es möglich, sich Standardlösungen mit bestimmter absoluter Streuintensität

Tabelle 5. Reduzierte Streuintensitäten i/K in Abhängigkeit vom Molekulargewicht, der Konzentration und der Wellenlänge.

$c \cdot 10^3$[g cm^{-3}]	i_{90}/K			
	5461 Å $K = 2{,}34 \cdot 10^{-7}$	4358 Å $K = 5{,}84 \cdot 10^{-7}$	3660 Å $K = 11{,}9 \cdot 10^{-7}$	Mittel
	Präparat H; $M_w = 148000$			
8	240	244	236	240 ± 4
5	495	490	481	489 ± 7
10	800	820	794	805 ± 13
20	1053	1086	1063	1067 ± 16
	Präparat I_1; $M_w = 56200$			
4	207	197	201	202 ± 5
8	353	348	336	345 ± 9
12	482	479	465	475 ± 9
16	572	553	552	559 ± 10
	Präparat K_1; $M_w = 280000$			
8	195	191	188	191 ± 3
16	320	323	332	325 ± 5
24	430	427	434	430 ± 3
32	514	525	519	519 ± 5

herzustellen. Man polymerisiert sich hierfür zweckmäßig Methylmethacrylat mit Benzoylperoxyd in benzolischer Lösung[35] und stellt sich aus dem Polymerisat eine Fraktion[36] mit einer Viskositätszahl (in Benzol) zwischen 0,2 und 0,3 · 10^2 cm^3 g^{-1} her, deren Molekulargewicht man aus der Kurve in Abb. 2 abliest. Mißt man an diesem die Streuintensität in Abhängigkeit von der Konzentration, so ist der Grenzwert

$$\left[\frac{i}{c}\right]_{c=0} = KM$$

nach Gl. (12) zu berechnen. Der Vergleich des berechneten mit den empirischen Grenzwerten $[i^*/c]_{c=0}$ liefert sofort den Faktor $\varkappa_\lambda$ nach (7).

[35] Rezept: 20 Gew. % Monomeres + 1 % Benzoylperoxyd in Benzol bei 70° C 1 Std. polymeris.

[36] Dabei ist darauf zu achten, daß man Fraktionen geringer Uneinheitlichkeit verwendet; denn in den Virialkoeffizienten des osmotischen Drucks [Gl. (11)] geht bei der Lichtzerstreuung noch das Verhältnis des Z- und des Gewichtsdurchschnittes von M ein (M_z/M_w; $M_z > M_w$).

Will man die Extrapolation vermeiden und mit Lösungen bestimmter Streuintensität als Standard verwenden, so muß man beachten, daß die Streuung durch den Faktor B mitbestimmt wird, der vom Molekulargewicht abhängt. Durch Interpolation zwischen unseren Messungen lassen sich aber leicht die Streuwerte in Abhängigkeit vom Molekulargewicht und der Konzentration berechnen. In Abb. 8 sind außer den Werten für $c = 0$ 2 Kurven eingetragen, die für $c = 10$ und 20 (g/lit) die reduzierten absoluten Streuintensitäten abzulesen erlauben.

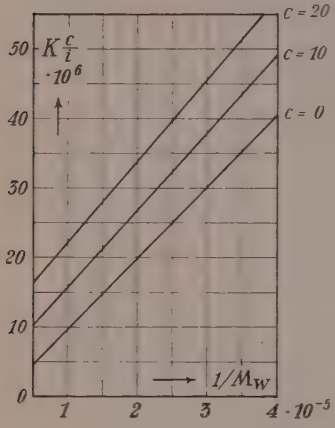


Abb. 8. Eichkurven für Polymethylacrylatlösungen in Aceton.

Geht man von diesen Eichwerten aus, so hat man keine Brechungskorrektur zu verwenden, da die von uns angegebenen Zahlen unmittelbar die Streuintensitäten der Lösungen (abzüglich des Lösungsmittels) angeben. Beim Übergang zu anderen Lösungsmitteln ist jedoch die Brechungskorrektur zu berücksichtigen, wodurch unter Umständen eine gewisse Unsicherheit entsteht. Man kann diese umgehen, indem man in dem neuen Lösungsmittel ein Rayleigh-Präparat auflöst, für welches M und dn/dc bekannt ist, da man dann in der beschriebenen Weise $[i/c]_{c=0}$ berechnen kann. Es ist auch möglich, mit Hilfe solcher Rayleigh-Präparate die absolute Streuintensität von reinen Lösungsmitteln zu bestimmen, indem man die Streuung des Lösungsmittels mit der der Lösung vergleicht. So haben wir als absolute Streuintensitäten für Benzol (25° C) bei unpolarisiertem Primärlicht

$44{,}0 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{cm}^{-1}$ bei 4358 Å
$15{,}4 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{cm}^{-1}$ bei 5461 Å

bei vertikal polarisiertem Primärlicht

$62{,}4 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{cm}^{-1}$ bei 4358 Å
$22{,}0 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{cm}^{-1}$ bei 5461 Å

bestimmt. Diese Werte liegen um 9%, bzw. 6% niedriger als die „hohen" Standardwerte[20, 21, 22], jedoch noch um etwa 50% über den Angaben der Cabannesschen Schule.

Die Vorteile unserer Methode kann man folgendermaßen zusammenfassen:

I. Zur Eichung verwendet man Systeme, deren Streuintensität in der gleichen Größenordnung liegt, wie die der zu messenden Systeme.

II. Die verwendeten Rayleigh-Präparate erlauben es, die Apparatur auf Fehler in der Optik exakt zu prüfen und vorhandene Fehler durch meßbare Korrekturfaktoren auszugleichen. Die Brechungsindexkorrektur mit ihren speziellen Schwierigkeiten (siehe Anhang) kann vermieden werden, da die Absolutintensität der Testlösung bekannt ist.

III. Die Eichung erfordert die Kenntnis von n, dn/dc und M. Da die beiden ersten Größen auf mindestens $\pm$ 0,5% genau bestimmt werden können, hängt die Genauigkeit des Eichwertes nur von der Genauigkeit der Molekulargewichtsbestimmung durch Ultrazentrifuge und Diffusion ab. Letztere hat im Molekulargewichtsbereich zwischen 50000 und 100000 einen Fehler von etwa $\pm$ 3%.

Anhang: Brechungsabhängige Korrekturen bei der Lichtzerstreuung.

Das durch die Meßphotozelle erfaßte Streuvolumen ist vom Brechungsindex der Lösung und der Küvettenform abhängig.

Carr und Zimm[20] verwenden für zylindrische Küvetten folgende Korrekturen:

Die Brechungsindexkorrektur

$$c_n = (\vartheta'/\vartheta'') = n\,[1 - \{r'\,(n-1)/rn\}] \tag{17}$$

die Volumenkorrektur

$$c_v = 1 - \frac{r'\,(a+1)/(r-r')}{2[nl + r'\,(a+1)/(r-r')]}\,. \tag{18}$$

Mit diesen Faktoren müssen die beobachteten Streuintensitäten multipliziert werden. Die eingeführten Größen sind in Abb. 9 angegeben. Für den Fall, daß der Küvettenabstand klein gegen den Abstand zur Photozelle und der erfaßte Winkelbereich gering ist, vereinfachen sich die Beziehungen. Diese Voraussetzungen sind bei unserer Meßanordnung gegeben, dann ist

$$c_n = n \tag{17a}$$

$$c_v = 1 \tag{18a}$$

Es bleibt also für zylindrische Küvetten nur der Brechungsindex als Korrekturfaktor. Für rechteckige Küvetten ist der Faktor dann n^2, für sphärische Küvetten fällt er weg. Die Korrekturen sind unter der Voraussetzung berechnet, daß das streuende Volumen punktförmig ist.

Hermans und Levinson[37] haben als erste die Brechungskorrekturen für endliche streuende Volumina exakt berechnet. Sie finden den Faktor n^2 unabhängig von der Küvettenform. Dieser Befund wurde neuerdings auch experimentell bestätigt[38].

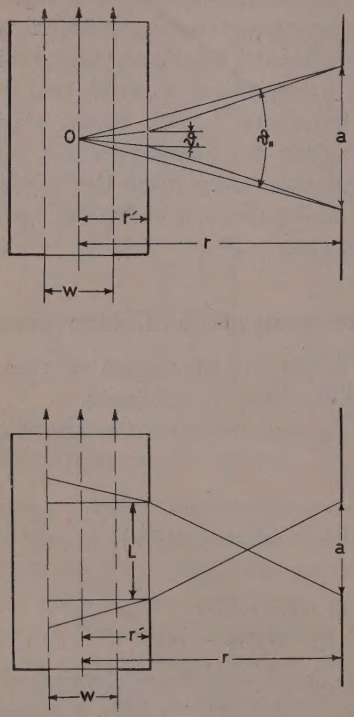


Abb. 9. Brechungs- und Volumenkorrektur (*A* bzw. *B*). *O* = Mittelpunkt des Streuzentrums. ϑ' = beobachteter Winkel bei Brechung. ϑ'' = beobachteter Winkel ohne Brechung. *l* = Blende vor der Küvette. *a* = Blende vor der Photozelle. *r* = Abstand der Blende *a* vom Streuzentrum *O*. *r'* = Abstand des Streuzentrums *O* von der Blende *l*. *w* = Breite des Primärstrahles.

Der Faktor n^2 nach Hermans und Levinson ist nur unter der Voraussetzung gültig, daß das Meßsystem des Streulichtphotometers die Kanten des Primärstrahles nicht erfaßt.

Die Rückspiegelung des Primärstrahls beim Austritt aus der Küvette verursacht eine Herabsetzung der Asymmetrie. Sie läßt sich rechnerisch folgendermaßen berücksichtigen: Die reflektierte Intensität I_{refl} verhält sich zur primären I_o nach

$$i_{refl} = \frac{I_{refl}}{I_o} = \frac{n^2 - 2n + 1}{n^2 + 2n + 1}. \quad (19)$$

Für Aceton in Glas gegen Luft beispielsweise ergibt sich dann $i_{refl} = 0{,}06$. Das gesuchte Korrekturglied wird erhalten, indem man die um 1 verminderte Asymmetrie α bei zwei zu 90° symmetrischen Winkeln ϑ' und ϑ'' mit i_{refl} und dem gemessenen $i_{\vartheta''}$ des größeren Winkels ϑ'' multipliziert. Dieses Glied wird von dem beim größeren Winkel ϑ'' gemessenen $i_{\vartheta''}$ abgezogen und zu dem bei dem kleineren Winkel gemessenen $i_{\vartheta'}$ addiert.

$$i_{\vartheta' korr} = i_{\vartheta'} + i_{\vartheta''}\, i_{refl}\,(\alpha - 1) \quad (20a)$$

$$i_{\vartheta'' korr} = i_{\vartheta''} - i_{\vartheta''}\, i_{refl}\,(\alpha - 1) \quad (20b)$$

[37] J. J. Hermans und S. Levinson, J. opt. Soc. America **41** (1951) 460.
[38] D. J. Meier, J. chem. Physics **21** (1953) 1892.

Ist α die gemessene Asymmetrie bei den beiden Winkeln ϑ' und ϑ'', dann ergibt sich die um den Betrag der Rückspiegelung korrigierte Asymmetrie α_{korr} als

$$\alpha_{korr} = \frac{\alpha + i_{rest}(\alpha - 1)}{1 - i_{rest}(\alpha - 1)} . \tag{21}$$

Der Einfluß der Rückspiegelung auf die Absolutintensität bei 90° braucht nicht berücksichtigt zu werden, da er sich praktisch mit dem Brechungsindex der untersuchten Lösung nicht ändert.

Außer dieser Rückspiegelung des Primärstrahles findet noch eine solche des gestreuten Lichtes an der Küvettenwand statt[2]. Für kugelförmige Küvetten bewirkt sie eine Korrektur vom selben Betrag wie oben. Für die verwendete Zylinderküvette kann sie vernachlässigt werden.

Frau Ilse Cantow und Herr Klaus Lindner unterstützten uns mit großer Sorgfalt bei der Ausführung der Messungen und der elektrischen Schaltungen. Den Mechanikern des Instituts, den Herren Gramlich und Zemanek, sind wir für den mechanischen Aufbau des Gerätes zu Dank verpflichtet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemie und der Marshallplanhilfe danken wir für die finanzielle Förderung dieser Arbeit. Die optischen Werke Jos. Schneider in Bad Kreuznach stellten uns großzügigerweise die benötigten Objektive zur Verfügung.

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Mainz.

Autorenregister von Band 1.

Abel, E., Über die Rolle von Hydroxylion bei Oxydation von Formaldehyd. 98

— Über die Kinetik der Cannizzaro-Reaktion von Formaldehyd in wässeriger Lösung 201.

Bandow, F., Über die Fluoreszenz von adsorbierten Farbstoffen, insbesondere von Acridinorange an Aluminiumoxyd 63.

Bensch, H., Witte, H., und Wölfel, E., Röntgenographische Bestimmung der Elektronenverteilung im Aluminium. (Vorläufige Mitteilung.) 256.

Bonhoeffer, K. F., Kahlweit, M., und Strehlow, H., Über wässerige Konzentrationsketten mit nichtwässeriger Zwischenphase 21.

Cantow, H.-J., und Schulz, G.-V., Streulichtmessungen an Lösungen von Polymethacrylsäuremethylestern 365.

Eigen, M., Über die Kinetik sehr schnell verlaufender Ionenreaktionen in wässeriger Lösung 176.

Förster, Th., und Kasper, K., Ein Konzentrationsumschlag der Fluoreszenz 275.

Gerischer, H., Elektrodenpolarisation bei Überlagerung von Wechselstrom und Gleichstrom 278.

Gonser, U., Bestimmung thermodynamischer Aktivitäten mittels radioaktiver Isotope 1.

Groth, W.-E., Photochemische Untersuchungen im Schumann-Ultraviolett Nr. 9 300.

Hauffe, K., und Rahmel, A., Zur Kinetik der Reduktion von Nickeloxyd mit Wasserstoff 104.

Haul, R. A. W., Aktivierte Diffusion in porösen Adsorbentien 153.

Kordes, E., und Libera, L., Bestimmung der Dissoziationsdampfdrucke von Silber-und Kupfer I-Halogeniden nach der Anlaufmethode 211.

Kuhn, H., Huber, W., und Engelstätter, H., Elektronengasmethode im Vergleich zu Molecular und Bond Orbital-Methode. Untersuchung am Beispiel des Wasserstoffmolekül-Ions 142.

Münster, A., Zur Theorie der Umwandlungen II. Ordnung 259.

Oel, H. J., und Strehlow, H., Zur Ausbildung der elektrochemischen Doppelschicht an Gleichgewichtselektroden 241.

Schindewolf, U., Anisotropie der Leitfähigkeit in strömenden Polyphosphatlösungen. I 129.

— Leitfähigkeitsmessungen an Polyelektrolyten (Polyphosphaten) 134.

Schlögl, R., Elektrodiffusion in freier Lösung und geladenen Membranen 305.

Schwab, G.-M., und Block, J., Über die Oxydation von Kohlenmonoxyd und der Zerfall von Distickstoffoxyd an definiert halbleitenden Oxyden 42.

Suhrmann, R., und Schulz, K., Ermittlung der elektronischen Wechselwirkung zwischen adsorbierten Fremdmolekeln und der Oberfläche dünner Nickelschichten bei niedrigen Temperaturen durch elektrische Widerstandsmessungen 69.

Wicke, E., Eigen, M., und Ackermann, Th., Über den Zustand des Protons (Hydroniumions) in wäßriger Lösung 340